

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)	要約
Type(English)	Outline

Structure-property relationship of multi-chromic metal complexes with N-salicylideneaminopyridine ligands

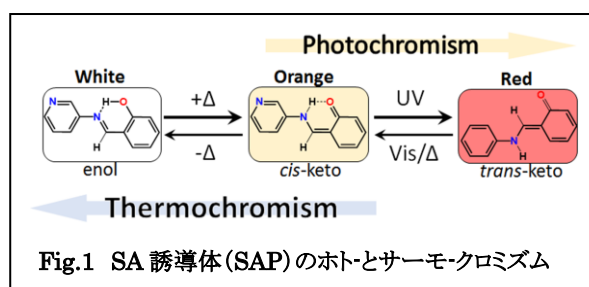
(N-サリチリデンアミノピリジンが配位したマルチクロミック錯体の物性と構造の相関)

杉山 晴紀

[緒言]

外部刺激による可逆的な色変化現象はクロミズムと呼ばれている。応答する刺激の種類ごとに名前が付けられており、例えば光による色変化であればホトクロミズム、熱であればサーモクロミズムと呼ばれている。これらのクロミズムを示すクロミック物質は、光メモリ、調光レンズ、リライタブルカード、センシング材料、など様々な応用が提案され、近年大変注目を集めている。

有機クロミック化合物のひとつであるサリチリデンアニリン(SA)誘導体は、結晶相において、紫外光照射による黄色から赤色への色変化(ホトクロミズム)と、液体窒素温度までの冷却による黄色から無色への色変化(サーモクロミズム)示すことが知られている。興味深いことに、同じSA誘導体分子を含む結晶であっても、結晶構造によってはホトクロミズムを示す場合と示さない場合があり、結晶中の立体配座が非平面にねじれている場合のみホトクロミズムを発現する性質が知られている。

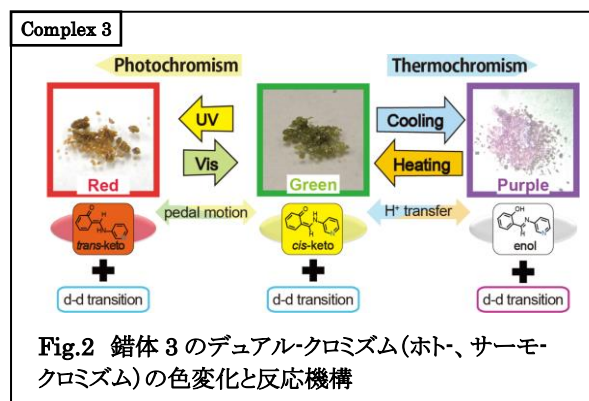


SA 誘導体は、立体配座にクロミズム発現が関係し、かつホト、サーモの両クロミズムを示す、有機クロミック化合物である。以上の特徴的な物性を利用した高機能分子の設計の1つに、SA 誘導体を配位子とした新規クロミック金属錯体の創成が挙げられる。このようなクロミック金属錯体は、配位子部分での SA クロミズム物性に、金属錯体の固有な物性が組み合わさることで、SA 誘導体結晶には見られない青や緑色を示すクロミズムや、複数種類のクロミズムを持ち合わせるマルチクロミズムなど、より複雑で幅広い物性を示す物質の合成が期待されることから大変興味深い。

そこで本研究では、新規マルチクロミック錯体の合成を目的とし、配位能を持つ SA 誘導体、サリチリデンアミノピリジン(SAP, Fig.1)が配位した金属錯体結晶の合成、およびその固体物性の解明を行った。

[SAPを配位子としたデュアルクロミック錯体]

SA 誘導体は、結晶相でホトおよびサーモクロミズムを示す興味深い有機クロミック化合物であるが、その結晶は無色から赤色と特定の色しか現れない。そこで、青や緑色の新規な色を示す SA クロミズムの実現を目的として、SAP を配位子とする Co(II)錯体(1, 2)および Ni(II)錯体 (3)を合成した。1~3の結晶は、金属錯体の d-d 遷移による光吸収から、それぞれ緑色、青緑、及び黄緑色と、原料の SA 誘導体結晶では見られない色を示した。それぞれの錯体結晶のクロミズムは、錯体中の SAP 配位子の立体配座に応じており、1 はサーモクロミズム[緑色から青色]、2 はホトクロミズム[青色から緑色]、3 はホトクロミズム[黄緑色から紫色]とサーモクロミズム[黄緑色から赤色]の両方を示した。いずれの色変化も、金属錯体による d-d 遷移吸収と SAP 配位子のクロミズム色変化の組み合わせで説明でき、特に 3 は二つの異なるクロミズムを示すデュアルクロミック金属錯体であった (Fig.2)。



[有機-無機ハイブリット型マルチクロミック金属錯体]

複数のクロミズムを持つマルチクロミックな物質は、多様な外部刺激に応じてそれぞれ異なる色変化を示すため、マルチセンシング媒体としての応用が期待される。SAP が配位した八面体型 Co(II) 錯体 (4) は、紫外光によるホトクロミズム[橙色から赤色]、冷却によるサーモクロミズム[橙色から黄色]そして摩擦によるメカノクロミズム[橙色から緑色]と三つの異なるクロミズムを示すことが明らかになった(Fig.3)。その内、ホトクロミズムとサーモクロミズムは SAP 配位子のクロミズムが金属錯体の光吸収物性に重なっていることで説明することができ、これは 3 のデュアルクロミズムと同じ原理であった。一方でメカノクロミズムは、摩擦による色変化と共に非晶質となるため、XAFS や U 固体拡散反射スペクトルなどの各種分光学的な測定を用い特徴づけを行った。その結果、摩擦により錯体構造が Z-out 型に歪み、金属錯体の光吸収帯がシフトして、色変化したことが明らかとなった。これら三つのクロミズムは、有機物に固有なクロミズム(ホトクロミズムおよびサーモクロミズム)と金属錯体に固有なクロミズム(メカノクロミズム)に分けることができる性質から、4 は有機-無機ハイブリッド型のマルチクロミック物質である。さらに、摩擦後の緑色非晶質相も、SAP 配位子に由来したホトクロミズム[緑色から橙色]とサーモクロミズム[緑色から青緑色]を示した。一方で、これらのクロミズムの色変化は、摩擦前と比べ異なっている観点から、摩擦によりその場でクロミズム物性(クロミズムの色)がスイッチングしたことが明らかとなった。

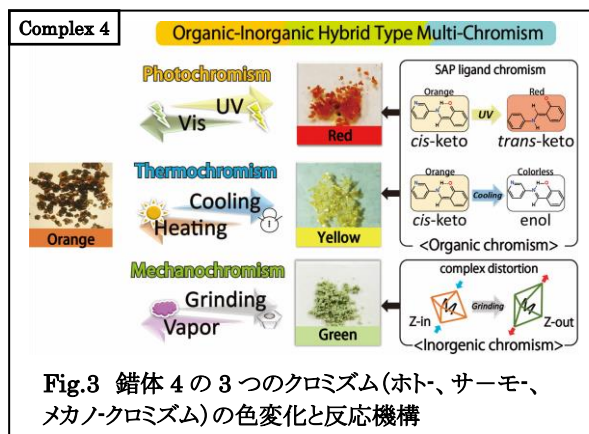


Fig.3 錯体 4 の 3 つのクロミズム(ホト、サーモ、メカノクロミズム)の色変化と反応機構

[固相二量化反応を利用したその場クロミズム物性スイッチング]

加熱や乾燥により、その場でクロミズム物性がスイッチングする物質は、状況に応じて応答性もしくは発現色を選択できることから、より高機能なセンシング材料として期待される。そこで、有機溶媒が配位した SAP 配位 Ni(II) 金属錯体(5)に注目し、脱溶媒に伴う結晶構造転移とそれに伴う物性変化を明らかにすることで、化学反応を利用した SA クロミズム物性のスイッチングを試みた。

5 は加熱または乾燥により、脱溶媒に伴う固相二量化反応を起こし、二核錯体である新規相 (6) へと不可逆に転移することが明らかになった(Fig.4)。反応の前後で、錯体構造の変化に伴い、d-d 遷移吸収帯のシフトから結晶の色が変化した[緑色から黄緑色]。一方、SAP 配位子の立体配座が大きく変化しなかったため、クロミズム発現には変化が見られず、5 および 6 のいずれの結晶も紫外光照射によるホトクロミズムを示した[緑色から橙色 (5)、黄緑色から橙色 (6)]。以上より、加熱または乾燥に起因した固相二量化反応を利用した、SA クロミズムに関する結晶の色のその場スイッチング[緑色から黄緑色]に成功した。

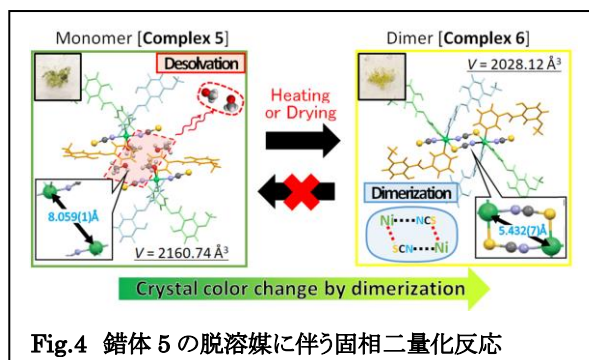


Fig.4 錯体 5 の脱溶媒に伴う固相二量化反応

[まとめ]

本研究では、有機クロミック化合物である SA 誘導体を配位子とする金属錯体に注目し、それらの結晶構造とクロミズム物性の関係の解明を通して、多様な刺激に応答するマルチクロミック金属錯体の創成に成功した。配位子のクロミズムと金属錯体の物性を組み合わせることで、SA クロミズムの新規色変化、および SA クロミズムのスイッチングに成功した。本研究は、立体配座に依存した物性を持つ有機クロミック分子が配位した金属錯体に注目し、新規センシング媒体や応答性材料としての応用が見込まれる複数のクロミズムを持ったマルチクロミック物質の発見とその創成指針を示した。