

Title	カルボキシル基を導入したサリチリデンアニリン誘導体のクロミック金属錯体形成
Sub Title	Crystal structures and chromic properties of metal complexes with N-salicylideneaniline carboxyl acids
Author	杉山, 晴紀(Sugiyama, Haruki)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2019
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2018.)
JaLC DOI	
Abstract	[結果：カルボキシル基を持ったSA配位子結晶のフォトクロミズムスイッチング] フォトクロミック化合物であるSA誘導体が配位した金属錯体の形成を最終的な目的として、まず配位能を持つSA誘導体結晶を合成し、その固体物性を評価することとした。対応するアニリン誘導体とサリチル酸アルデヒドを加熱還流することで、4-カルボキシルサリチリデンアニリンを合成した。次に、得られた粗生成物に対してベンゾフェノンイミンと共にメタノールから再結晶を行ったところ、黄色結晶 (1Sα) および橙色結晶 (1Sβ) が順に析出した。単結晶X線構造解析により1Sαおよび1SβはいずれもSA誘導体のアンモニウム塩の多形結晶であり、アンモニウムカチオン、カチオン状態のSA分子、そして中性のSA分子をそれぞれ1分子ずつ含んでいた。結晶中に含まれたアンモニアカチオンは、ベンゾフェノンイミンが加水分解して生成したものと考えられる。それぞれの、結晶中の分子二面角とフォトクロミズム物性に注目すると、1Sαでは分子の二面角が45°と大きく、結晶は黄色から赤色へのフォトクロミズムを示した。一方で、1Sβでは二面角が2.0°と小さく、フォトクロミズムを示さなかった。1Sαの結晶を加熱 (150°C) すると、徐々に黄色から橙色へと変化し、フォトクロミズムがoffになった。TG-DTA-MS測定、および加熱前後での粉末X線回折パターンの比較から、加熱によりアンモニアカチオンはアンモニアガスとして脱離し、1Sαは既知のSA結晶である1Nへと転移したことが明らかになった。また、脱アンモニアカチオンに伴い結晶内のSA分子の二面角が、45°から5°へと変化したことが引き金となり、フォトクロミズム物性がスイッチした。一方、1Sβも同様に、加熱 (100°C) により1Nへと脱アンモニアカチオン転移したが、転移前後での二面角変化が小さく、フォトクロミズムはoffのままであった。 Preliminary study for synthesizing novel metal complexes with N-Salicylideneaniline (SA) derivative, we synthesized and characterized 4-carboxal SA acid from the corresponding aniline derivative and salicylic aldehyde. The crude product was recrystallized from methanol with benzophenone imine. As the results, yellow crystals (1Sα) and orange crystals (1Sβ) were precipitated separately. By single crystal X-ray diffraction analysis, 1Sα and 1Sβ were polymorphic crystals of ammonium salt, and contained one molecule each of ammonium cation, cationic SA molecule, and neutral SA molecule. The ammonia cation would be contained due to the hydrolysis of benzophenone imine. AS focusing on the relationship between molecular dihedral angles and the photochromic properties in the crystalline state, the dihedral angle of the molecule is as large as 45 ° in 1Sα, and the crystal exhibits photochromism from yellow to red. On the other hand, the dihedral angle was as small as 2.0 ° in 1Sβ and showed no photochromism. By heating (150 ° C.), crystal color of 1Sα gradually changed from yellow to orange, and the photochromic property was turned off. TG-DTA-MS measurement and powder X-ray diffraction measurements before and after heating, it was revealed that ammonia cation desorbed as an ammonia gas by heating and 1Sα transformed to the known SA crystal (1N). In addition, the dihedral angle of the SA molecule in the crystal changed from 45 ° to 5 ° through the deammoniation reaction, and the photochromic physical property was switched off. On the other hand, 1Sβ was also deammoniated and transformed to 1N by heating (100 ° C.). However, the photochromic properties remained to be off due to the small dihedral angle changes before and after the deammoniation transition.
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2018000005-20180267

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.

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)								
カルボキシル基を導入したサリチリデンアニリン誘導体のクロミック金属錯体形成								
研究課題 (英訳)								
Crystal structures and chromic properties of metal complexes with N-salicylideneaniline carboxyl acids								
1. 研究成果実績の概要								
[結果:カルボキシル基を持った SA 配位子結晶のフォトクロミズムスイッチング] フォトクロミック化合物である SA 誘導体が配位した金属錯体の形成を最終的な目的として、まず配位能を持つ SA 誘導体結晶を合成し、その固体物性を評価することとした。対応するアニリン誘導体とサリチル酸アルデヒドを加熱還流することで、4-カルボキシルサリチリデンアニリンを合成した。次に、得られた粗生成物に対してベンゾフェノンイミンと共にメタノールから再結晶を行ったところ、黄色結晶 (1Sα) および橙色結晶 (1Sβ) が順に析出した。単結晶 X 線構造解析により 1Sα および 1Sβ はいずれも SA 誘導体のアンモニウム塩の多形結晶であり、アンモニウムカチオン、カチオン状態の SA 分子、そして中性の SA 分子をそれぞれ 1 分子ずつ含んでいた。結晶中に含まれたアンモニアカチオンは、ベンゾフェノンイミンが加水分解して生成したものと考えられる。それぞれの、結晶中の分子二面角とフォトクロミズム物性に注目すると、1Sα では分子の二面角が 45° と大きく、結晶は黄色から赤色へのフォトクロミズムを示した。一方で、1Sβ では二面角が 2.0° と小さく、フォトクロミズムを示さなかった。1Sα の結晶を加熱 (150°C) すると、徐々に黄色から橙色へと変色し、フォトクロミズムが off になった。TG-DTA-MS 測定、および加熱前後での粉末 X 線回折パターンの比較から、加熱によりアンモニアカチオンはアンモニアガスとして脱離し、1Sα は既知の SA 結晶である 1N へと転移したことが明らかになった。また、脱アンモニア転移に伴い結晶内の SA 分子の二面角が、45° から 5° へと変化したことが引き金となり、フォトクロミズム物性がスイッチした。一方、1Sβ も同様に、加熱 (100°C) により 1N へと脱アンモニア転移したが、転移前後での二面角変化が小さく、フォトクロミズムは off のままであった。								
2. 研究成果実績の概要 (英訳)								
Preliminary study for synthesizing novel metal complexes with N-Salicylideneaniline (SA) derivative, we synthesized and characterized 4-carboxal SA acid from the corresponding aniline derivative and salicylic aldehyde. The crude product was recrystallized from methanol with benzophenone imine. As the results, yellow crystals (1Sα) and orange crystals (1Sβ) were precipitated separately. By single crystal X-ray diffraction analysis, 1Sα and 1Sβ were polymorphic crystals of ammonium salt, and contained one molecule each of ammonium cation, cationic SA molecule, and neutral SA molecule. The ammonia cation would be contained due to the hydrolysis of benzophenone imine. As focusing on the relationship between molecular dihedral angles and the photochromic properties in the crystalline state, the dihedral angle of the molecule is as large as 45° in 1Sα, and the crystal exhibits photochromism from yellow to red. On the other hand, the dihedral angle was as small as 2.0° in 1Sβ and showed no photochromism. By heating (150 ° C.), crystal color of 1Sα gradually changed from yellow to orange, and the photochromic property was turned off. TG-DTA-MS measurement and powder X-ray diffraction measurements before and after heating, it was revealed that ammonia cation desorbed as an ammonia gas by heating and 1Sα transformed to the known SA crystal (1N). In addition, the dihedral angle of the SA molecule in the crystal changed from 45° to 5° through the deammoniation reaction, and the photochromic physical property was switched off. On the other hand, 1Sβ was also deammoniated and transformed to 1N by heating (100 ° C.). However, the photochromic properties remained to be off due to the small dihedral angle changes before and after the deammoniation transition.								
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)					
杉山晴紀	サリチリデンアニリン結晶の脱水転移に伴ったフォトクロミズム物性変化	第 27 回有機結晶シンポジウム 回有機結晶シンポジウム 回有機結晶シンポジウム 回有機結晶シンポジウム	2018 年 10 月					
杉山晴紀	In-situ Photochromism Switching with Crystal Jumping through the Deammoniation of N-Salicylideneaniline Ammonium Salt	CrystalGrowth&Design	論文投稿中					