

単結晶顕微分光法と QM/QM' 計算による双頭型シッフ塩基の構造-機能解析

(東大生研¹・東大環安セ²) ○鯉渕 領¹・牧田 雅貴¹・吉川 功¹・北條 博彦^{1,2}

Structure-function analysis of double-headed Schiff bases using single-crystal UV-Vis spectroscopy and QM/QM' calculation (¹ *Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo*, ² *Env. Sci. Ctr., Univ. Tokyo*) ○Ryo Koibuchi,¹ Masaki Makita,¹ Isao Yoshikawa,¹ Hirohiko Houjou^{1,2}

Chromism, a color change of the molecule in response to external stimuli such as light or heat, can be modulated by the molecular environments in the crystal. Therefore, understanding structure-function correlation leads to a rational design of crystalline materials. In this work, we analyzed the thermochromic properties of a series of double-headed Schiff bases with naphthalene core (15dCn, Fig. 1(a)) from experimental and theoretical aspects.

The single-crystal UV-vis spectroscopic analysis clarified that 15dCns gave two types of spectral shapes depending on the alkyl chain length (Figs. 1(b, c)). The distinct fingerprint plots suggested that the difference arose from a slight change in packing (Figs. 1(d, e)). We also discuss the results of QM/ QM' calculation using the molecular clusters.

Keywords: Thermochromism; Single-crystal; Salicylideneamine; QM/ QM' calculation

熱や光などの外部刺激に対する分子の呈色変化はクロミズムと呼ばれる。結晶相中のクロミズムは分子環境による機能変調が生じることがあり、集積構造と機能の相関関係の理解が求められる。本研究では、ナフタレン骨格の1,5位のホルミル基に直鎖アルキルアミンを反応させた双頭型シッフ塩基(15dCn, Fig. 1(a))が示すサーモクロミズム(TC)を実験と理論の両面から解析した。

単結晶顕微分光法¹⁾を用いた解析から、15dCnのTCは極大吸収波長が(i) 500 nm 付近に現れるもの(Fig. 1(b))、(ii) 480 nm 付近に現れるもの(Fig. 1(c))の2種類に大別された。Hirshfeld 表面解析の結果、それぞれの系に特徴的な結晶指紋(Figs. 1(d, e))が見られ、アルキル鎖長に応じたわずかな分子環境の変化がこの違いを生み出していることが示唆された。発表では、結晶中の分子環境を模倣した分子クラスター計算の結果も交えて構造-機能相関を議論する。

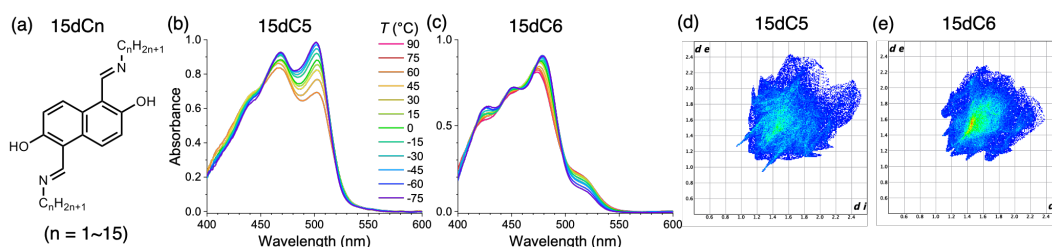


Fig. 1 (a) Molecular structure of 15dCn. Single-crystal UV-Vis absorption spectra of (b) 15dC5 and (c) 15dC6. Crystal fingerprint plots of Hirshfeld surface of (d) 15dC5 and (e) 15dC6.

1) Y. Suzuki. et al., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **385** (2019) 112096.