

**超音波誘起自己組織化特性を有する超分子金属錯体の構造解析：
超音波による色調・発光特性制御の開拓**
**Structure Analysis of Ultrasound-Induced Supramolecular
Transition-Metal Complexes: Rational Control of Opt- and Photochemical
Properties by Ultrasound Irradiation**

高谷 光^{a,b}, 和久田 幸嗣^c, 尾形 和樹^a, 笹野 大輔^a, 上杉 隆^c, 芳賀 祐輔^c, 孫 軍^d,
福井 貞之^a, 磯崎 勝弘^c, 直田 健^c, 中村 正治^a

Hikaru Takaya^{a,b}, Koji Wakuda^c, Kazuki Ogata^a, Daisuke Sasano^a, Takashi Uesugi^c, Yusuke Haga^c,
Jun Sun^d, Sadayuki Fukui^a, Katsuhiko Isozaki^c, Takeshi Naota^c, Masaharu Nakamura^a,

^a京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター, ^bJST さきがけ,
^c大阪大学大学院基礎工学研究科, ^d日産化学工業(株), ^e物質材料研究機構
^aKyoto University, ^bJST PRESTO, ^cOsaka University, ^dNissan Chemical Industry, ^eNIMS

超音波刺激にตอบสนองして発光性の超分子ゲルを与える Pd 錯体超分子ゲルの EXAFS 測定を行い、超分子ゲル中における Pd-Pd, 間距離と相互作用の評価を行った。その結果, Pd-O あるいは Pt-N 結合に由来するピークが観察された。

キーワード： 超分子, 超分子ゲル, 超音波, パラジウム, 白金

背景と研究目的：

提案者らは優れた光・電子物性を示す機能性分子材料の開発を目的として、発光性貴金属錯体の超音波刺激による集積様式制御および構造解析に関する研究を行っている。提案課題では XAFS 実験によって様々な条件下で調整した集積型超分子錯体の高次構造解析を行い、発光性超分子の構造—光電子特性相関について検討した。

図 1-1 に示すように申請者らはビスサリチルアルジミン配位子を有する環状二核錯体 **1** が超

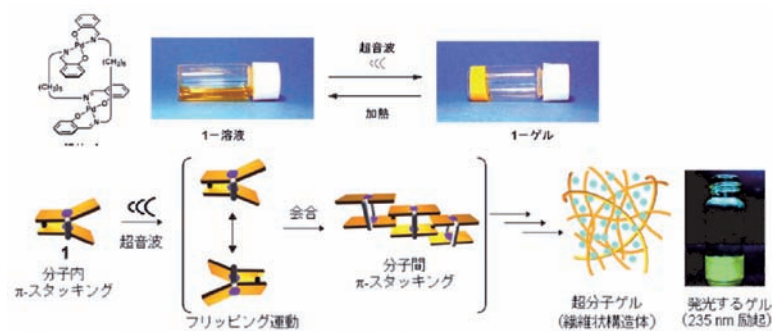


図 1-1. 環状二核Pd錯体の超音波ゲル化およびゲル化機構

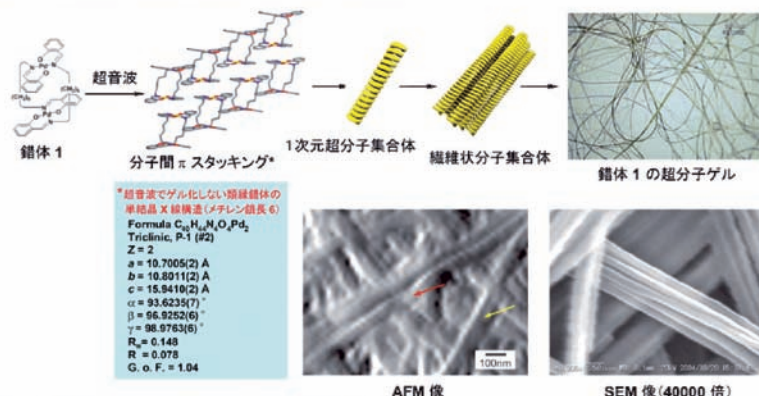


図 1-2. 環状二核Pd錯体およびその超分子ゲルの構造

音波刺激に応答して自己組織化することによって種々の有機溶媒をゲル化させることを報告している(J. Am. Chem. Soc.,2005, 127, 9324), また発光性金属錯体を結合したペプチドが同様の条件下に自己組織化して金属が高度に集積化された超分子金属錯体を与えることを見出している(Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 2855). 超音波は紫外光やレーザー等の様に高価で複雑な装置を必要としない安価でスケールアップの容易な産業利用に適した手法であるだけでなく, 刺激条件(周波数, 強度, 照射時間)を簡便かつ精密に制御できるモノづくりに適した優れた手段である.

最近, 申請者らは溶液状態ではほとんど発光特性を示さない錯体 **1** が超音波による自己組織化によって強い発光を示すゲルを与える事を報告している. 図 1-2 に示す様に, 有機溶媒中における錯体 **1** は分子内 π スタッキングによって芳香族部位が固定された self-lock 型構造をとる. ここに超音波刺激による振動が加わると芳香族部位の開閉運動に基づくフリッピングが誘起される. この様に self-lock の解除された錯体 **1** は安定な分子間 π スタッキングを形成し繊維状の分子集合体を与えると考えられる. この種の現象は自己組織化によって発光特性を示す新しいタイプの発光現象として注目されており, 錯体 **1** のケースでは分子間 π スタッキングを介した集積によって巨大 π 共役系が形成された事, 錯体に含まれる多数の Pd 原子間で電子的な相互作用が生じることによって発現したと考えている. 本申請課題では Pd-Pd 間の距離および Pd-芳香族間距離を推定し相互作用の有無を明らかにする事を目的として錯体 **1** の超音波ゲルの EXAFS 測定を行った.

実験:

錯体 **1** のベンゼン溶液に超音波照射して合成した超分子ゲルを減圧下で乾燥した. 得られたキセロゲル 80mg を 500mg の窒化ホウ素で希釈し, これをプレスしてペレット状のサンプルとした. BL14B2 に付設のイオンチャンバーを用いて透過法で XAFS 測定を行い, 得られた XAFS スペクトルから Artemis プログラムを用いて EXAFS 振動を抽出し, 錯体 **1** の単結晶 X 線構造解析の結果を用いて Pd 周りの配位元素, 配位数, 結合距離を基にカーブフィッティングを行ったところ, 図 2 に示す様に配位子中に含まれる窒素, 酸素および炭素原子と Pd との干渉に由来するメインピーク(1.0 - 2.0 Å)を示すスペクトルが得られた. 単結晶による X 線構造解析からは最小の Pd-Pd 間距離は 5.7 Å であり, 結晶中における分子間の Pd - Pd 距離は 6.8 - 8.0 Å となることが分かっているが, 図 2 に示すスペクトルにはこれらに相当するピークは見られなかった. 今回の EXAFS 分析では, 錯体 **1** における Pd-Pd 相互作用を見積もるには至らなかった. 今後は架橋メチレン鎖が短く Pd-Pd 間距離が 3.5 Å 程度となるモデル化合物を用いて実験を行いたいと考えている.

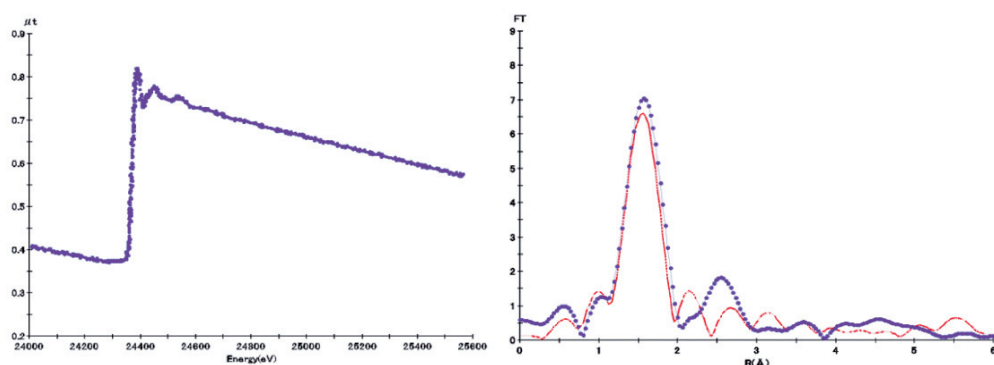


図 2. 錯体 **1** の超分子ゲル (キセロゲル) の XANES および EXAFS スペクトル