

混合原子価二核錯体を用いたナノ組織体の構築と 放射光粉末 X 線回折による構造解析

Clarification of nano-structure formed from mixed-valence dinuclear complexes by synchrotron X-ray powder diffraction

黒岩 敬太^a, 大里 敦志^a, 佐々木 園^b, 加藤 健一^b, 君塚 信夫^a
Keita Kuroiwa^a, Atsushi Osato^a, Sono Sasaki^b, Kenichi Kato^b, Nobuo Kimizuka^a

^a九州大学, ^b高輝度光科学研究センター
^aKyushu University, ^bJASRI

ジアルコキシベンゼン環を有する新規脂溶性混合原子価錯体を合成した。この試料の電子状態と構造の相関を検討する上で、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を用いて、粉末 X 線回折を行った。測定は、粉末試料をガラスキャピラリーに充填して、デバイシェラーカメラとイメージングプレートを用いた透過法の粉末 X 線回折によって行った。錯体において、ラメラ構造に由来するピークが検出された。換算された面間距離は、CPK モデルから得られた二分子膜の相関距離とほぼ同じであることが明らかとなった。

Novel lipophilic mixed-valence Pt metal complexes with dialkoxyphenyl groups ($(1)_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{I}]$) was synthesized. The X-ray diffraction data of the powder $(1)_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{I}]$ was recorded on a powder X-ray diffractometer at BL02B2 in SPring8. $(1)_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{I}]$ produces order reflections corresponding to a lamellar structure with a long period of ca. 46 Å. The size is close to twice the molecular length of **1** (CPK model). The result indicate $(1)_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{I}]$ produce a order lamella structure.

キーワード：混合原子価錯体、MMX 錯体、ラメラ構造、自己組織化、両親媒性

背景と研究目的：

原子、分子レベルにおける組織構造を構築する技術の開発は、分子テクノロジーにおける重要課題のひとつである。このような材料開発の指針として、大きさや形状が制御された様々な分子集積体を合成する“分子組織化学”が発展してきた。中でも、金属イオンと配位子をデザインすることによって、超分子ナノ錯体を形成することが興味対象の一つとなっている。これらの組織構造に連動した新しい電子情報システムを開発できれば、分子構造（金属-配位子相互作用）（アナログ情報）→超分子ナノ構造（分子間相互作用）→構造に特有の電子・スピン状態（デジタル情報）という情報変換系を構築することができる。

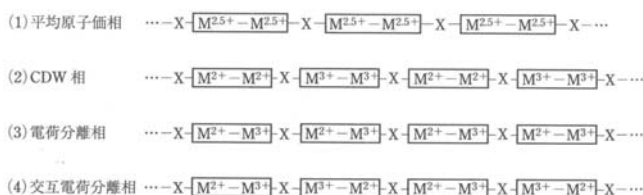


Fig. 1. MMX chains may adopt a variety of electronic structures represented by the four extreme valence ordering states.

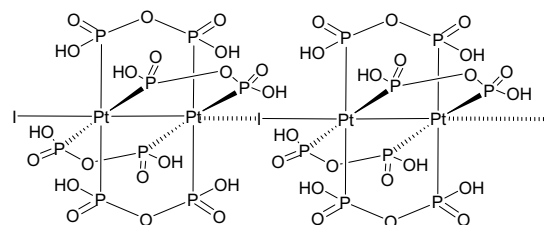


Fig. 2. Schematic illustration of $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4+}$ (pop = $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$)

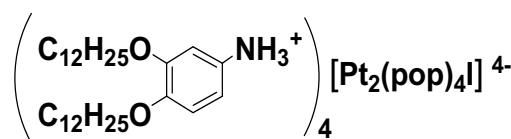


Fig. 3. Chemical structure of $(1)_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{I}]$

このように、分子のセルフアセンブリと分子情報の変換を結びつけることによって、新しい機能性分子デバイスへの展開が可能になる。

我々は、情報変換系のデバイスの素材として、混合原子価二核錯体からなる MMX 錯体化合物 $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{I}]_n$ (pop = $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$) に着目した。ハロゲンアニオンで連結した遷移金属二核錯体は、M(II)-M(III)の混合原子価状態を形

成することができ、様々な電子状態をとることができる(Fig. 1, 2)¹⁾。申請者らはこの錯体に脂溶性カウンターカチオンを導入することで層状に組織化し、M(II)-M(III)が配向した組織構造を形成することを考案した(Fig. 3)。この組織体に電場を与えることにより、二核錯体の分子内で電子が移動し分子の双極子モーメントが揃い、強誘電性を示すと考えられる。既に申請者らは、錯体に長鎖アルキル基を導入し、両親媒性を付与することによって、有機溶媒からのキャストリングによって薄膜が容易に得られ、秩序構造を意図的につくることに成功しているが、その構造の詳細は未解明である。

本課題では、放射光粉末 X 線回折法により混合原子価二核錯体からなる層状構造体の粉末 X 線回折により錯体分子の配位構造や分子配向の様子を解明することを目的とする。このことは、新規機能性錯体の構造制御技術を確立する上で必要不可欠であり、学術的及び工業的に極めて意義のある研究である。

実験： 実験はBL02B2でのデバイシェラーカメラとイメージングプレートを用いた透過法の粉末X線回折によって行った。粉末試料をガラスキャピラリーに充填して測定に用いた。約3-5nm周期構造に対応する回折を検出可能にするため、ビームストッパーをできるだけ低角まで(波長0.1nmで1.0度かそれ以下まで)移動させた。また、測定温度範囲は、100K, 150K, 200K, 250K, 300K, 350Kで行った。

結果、および、考察： 複合体(1)₄[Pt₂(pop)₄I]の粉末 X 線回折を Fig. 4 に示す。錯体において(100), (200), (300)に帰属されるピークを検出し、ラメラ構造であることが予想された。換算された面間距離は、46.26 Å であり、CPKモデルから得られた二分子膜の相関距離は、46.44 Å であり、ほぼ理論構造が得られているものと考えられる。

これまで、脂溶性部位をカウンターカチオンにした擬一次元遷移金属錯体 A₄[Pt₂(pop)₄I](A: (C_nH_{2n+1})₂NH₂)に関しては、シリンダー状の形態をとっていることが報告

されている²⁾。(1)₄[Pt₂(pop)₄I] の XRD 測定からは、固体中でラメラ構造をとっていることから、アルキル鎖間の相互作用が非常に強く、 π - π 相互作用が大きく影響することから、これまでの[Pt₂(pop)₄I]錯体の系とは異なる構造を有することが考えられる。これらの知見は、一次元遷移金属錯体の分子間相互作用の制御手法として、これまでにない手法を提案でき、新しい物性開拓の一端を担うものと期待される。

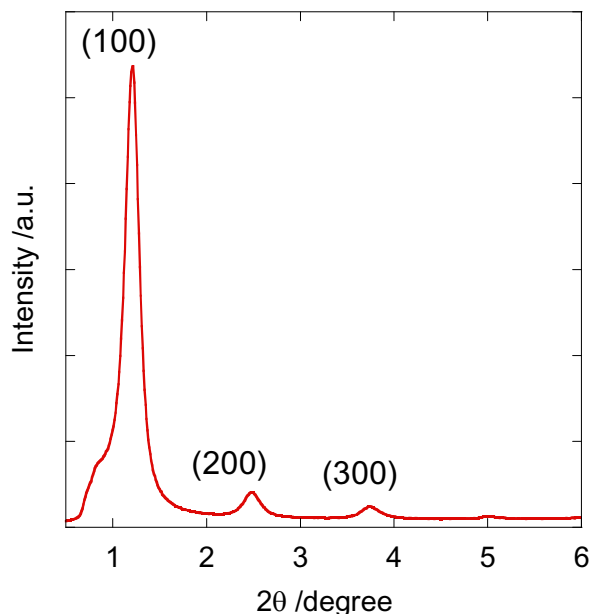


Fig. 4. X-ray diffraction of powder (1)₄[Pt₂(pop)₄I] at 300 K

今後の課題： 今回見出された構造と、特異的な電子状態の構築を利用して、新しい物性の開拓を目指していく。

参考文献

- 1) H. Kitagawa, N. Onodera, T. Sonoyama, M. Yamamoto, T. Fukawa, T. Mitani, M. Seto, Y. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10068.
- 2) K. Takizawa, T. Ishii, H. Miyasaka, H. Matsuzaka, M. Yamashita, T. Kawashima, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, *376*, 159.