

超音波誘起ゲル化能を有する遷移金属錯体の *ab-initio* 粉末 X 線構造解析

The *Ab-initio* Powder X-ray Structure Analysis of Transition-Metal Complexes-Based Ultrasound Responsible Gelator

高谷 光^{a,b}, 和久田 幸嗣^c, 孫 軍^d, 高橋 永次^c, 芳賀 祐輔^c, 上杉 隆^c,
尾形 和樹^c, 斉藤 隆之^c

Hikaru TAKAYA^{a,b}, Koji WAKUDA^c, Jun SUN^d, Eiji TAKAHASHI^c, Yusuke HAGA^c,
Takashi UESUGI^c, Kazuki OGATA^c, Takayuki SAITO^c

^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(株) KRI

^aIRC, Kyoto University, ^bJST PRESTO, ^cGraduate School of Engineering Science,

^dOsaka University, dKRI CO. LTD.

超分子ゲル中ではゲル化剤分子の自発的集合によって異方性の高い 1 次元もしくは 2 次元状微小結晶が形成されている事が多い, 我々は BL19B2 を利用して、サリチルアルジミン配位子を有する遷移金属錯体から超音波刺激によって調整された超分子ゲルの *ab-initio* 粉末 X 線構造解析を行った。その結果、窒素上のアルキル置換基が異なる種々のサリチルアルジミン錯体から調整した超分子ゲルの粉末構造解析に成功した。BL19B2 における解析では単結晶 X 線構造解析の困難な長鎖アルキル基を有する錯体の分子構造および超分子会合様式の解析が可能であり、例えば窒素上の炭素鎖長が 12 および 14 のサリチルアルジミン Pd 錯体ゲルの超分子構造解析に成功した。

キーワード: Supramolecular Gel, Ultrasound, Salicylaldimine, Powder X-ray Structure Analysis

背景と研究目的

低分子量の有機および有機金属化合物の自己組織化によって得られる超分子ゲルは繊維状 (1 次元) または膜状 (2 次元) に成長した極微小な結晶の集積物である (図 1)。この様な異方性の高い結晶体から単結晶 X 線構造解析に適した良い単結晶を調整することは極めて困難である。そのため超分子ゲルにおける構造的研究のほとんどは、結晶性の良い類似のモデル分子を用いた単結晶構造からの類推によるものとなっている。しかしながら、ゲル化プロセスの様に非平衡系から生じる結晶は速度論的に安定なものであり、熱的平衡過程から生じる大きな結晶 (>100 nm) とは分子の集積状態が本質的に異なるのが自然であり、実際に単結晶 X 線構造解析から得られる分子集合に関する情報は超分子ゲルにおける各種の分光学的データと食い違うことも多い。我々は 1 mm 程度の粉末状微小結晶を用いても高い SN 比や分解能でスペクトルを与える高強度の放射光を利用することによって、超分子ゲルから X 線構造解析が可能になるのでは無いかと考え BL19B2 を利用してサリチルアルジミン Pd 錯体から調整した超分子ゲルの構造解析を行った。

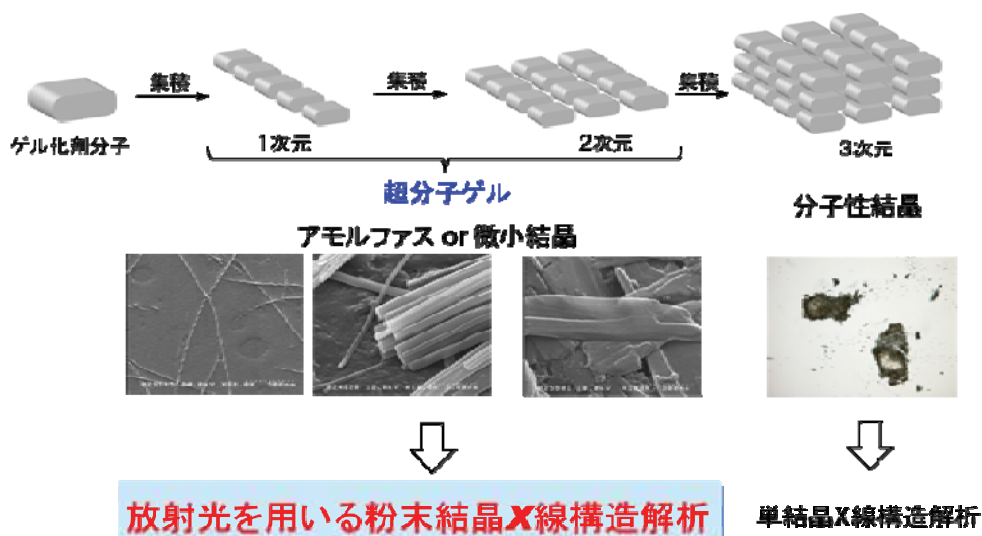


図 1. 分子集積の次元性と超分子ゲルの関係

結果と考察

我々の研究グループではビスサリチルアルジミン配位子を有する遷移金属錯体や金属結合型ペプチドの有機溶媒溶液に超音波刺激を与えると自己組織化が進行して超分子ゲルを与えることを報告している。^{1,2} 超音波は安全・安価かつスケールアップが容易であるだけでなく、刺激特性（照射強度・時間・周波数）の調節や制御を容易に行える産業利用に適した物理手段である。我々は超音波を用いて有機金属分子の自己組織化プロセスを自在に調節すれば、超分子材料のナノ構造・光・電子物性を制御する実用的プロセスが構築可能では無いかと考え、超音波応答性を有する様々な超分子ゲル化剤を開発し、物性および集積様式制御の可能性について種々の検討を行っている。その過程において種々のサリチルアルジミン配位子から調整した Pd 錯体が超音波応答性を示し、アセトン、ベンゼン、ヘキサン、DMSO など種々の有機溶媒溶液から超分子ゲルを与えることを見出した（図 2）。また、走査型電子顕微鏡（SEM）撮影から、これらの超分子ゲル中では微細な板状の結晶が生成していることが確認されたため、高強度の放射光を用いた粉末 X 線構造解析によれば微小結晶中の分子集積状態を明らかにできるのでは無いかと考え BL19B2 において広角 X 線散乱実験を行った。



図 2. Pd アルジミン錯体の超音波ゲル化とゲル繊維の SEM 像

メチレン鎖長が 14~19 のアルキル基を有するサリチルアルジミン配位子から合成した単核パラジウム錯体の超分子ゲルを真空中で乾燥することによってキセロゲルを調製した。これを直径 0.3 mm リンデマンガラスキャピラリーに封管したサンプルを作成し、BL19B2 の大型デバイセラーカメラを用いて X 線回折スペクトル測定を行った（入射 X 線波長 1.3Å、

回転速度 4 Hz、室温、露光時間 20 分)。得られたスペクトルからソフトウェア DASH を用いた simulated annealing による初期構造決定を行い、その後プログラム Rietan-FP による Rietveld 法を用いて構造精密化を行った。その結果、図 3 に示す様な解析結果を得た。さらに同様の手法を用いることによって、炭素鎖長 14 のサリチルアルジミン Pd 錯体の粉末 X 線構造解析にも成功し、図 4 に示す様な結果を得た。

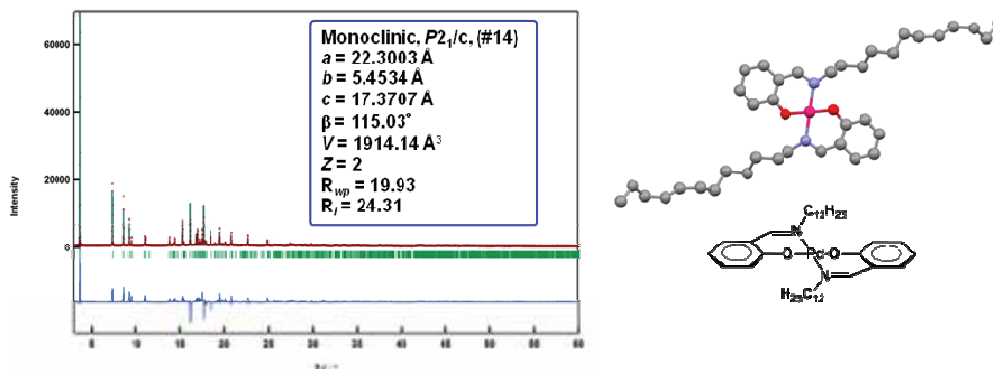


図 3. 炭素鎖長 12 の Pd アルジミン錯体超分子ゲルの粉末 X 線構造解析

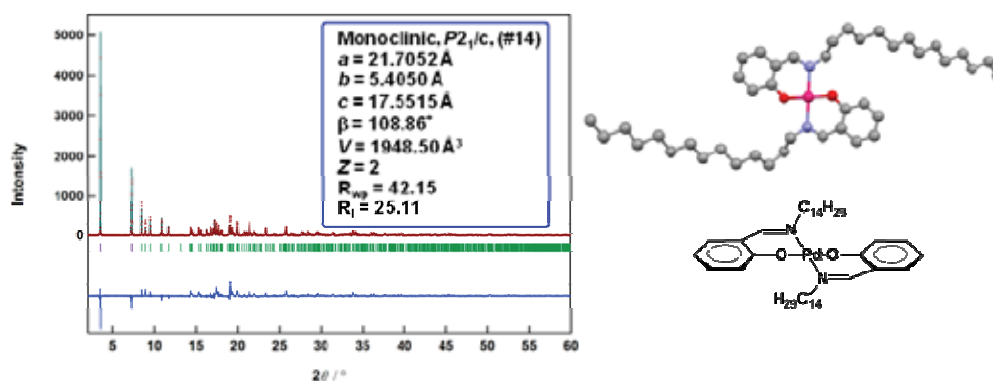


図 4. 炭素鎖長 14 の Pd アルジミン錯体超分子ゲルの粉末 X 線構造解析

得られた結晶解析結果よりゲル繊維中での分子集積様式について詳しく検討した結果、アルキル鎖長が 12 サリチルアルジミン Pd 錯体ではアルキル鎖同士が凝集し、それに伴ってサリチルアルジミン芳香族部分とアルキル鎖が交互に噛み合う様に集合していることが明らかとなった。特に芳香族部分は a 軸に沿うように π - π スタッキングした face to face 型の集積様式を、また b 軸方向では芳香族部分が C-H \cdots π 相互作用によって face to edge 集積している。このような集積様式は高配向性グラファイト上における同種分子の 2 次元結晶中に見られるそれと類似性が高く、このことは超分子ゲル形成が基本的に異方性の高い分子集合体形成に由来する事を示唆するものであると考えている (図 5)。

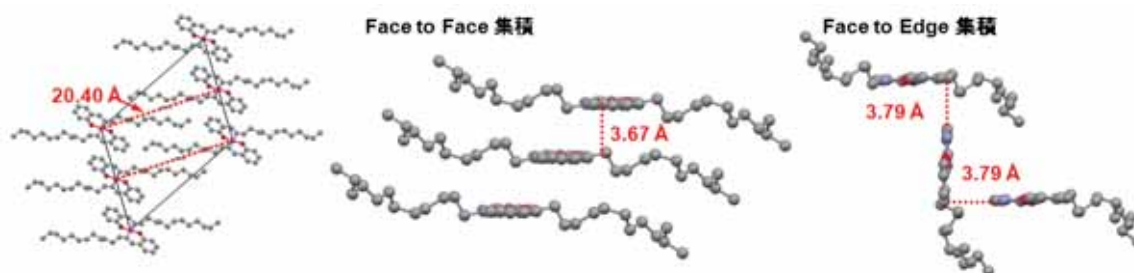


図 5. 超分子ゲル中における炭素鎖長 12 の Pd アルジミン錯体の集積様式

アルキル鎖が 14 のサリチルアルジミン錯体もほぼ同様の集積様式を示すが、face to edge 集積における芳香族面のなす角は 76° とアルキル鎖 12 の錯体に比べて若干小さくなっている (図 6)。このような集積様式は高配向性グラファイト上における同種分子の 2 次元結晶中に見られるそれと類似性が高く、このことは超分子ゲル形成が基本的に異方性の高い分子集合体形成に由来する事を示唆するものであると考えている。

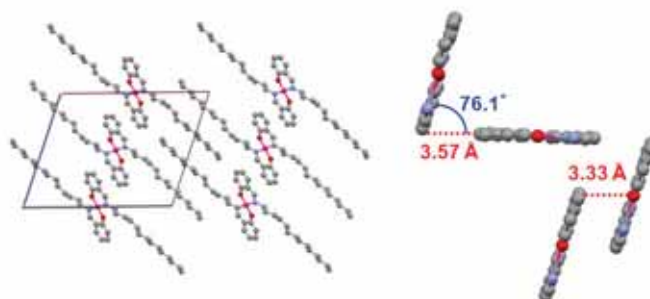


図 6. 超分子ゲル中における炭素鎖長 14 の Pd アルジミン錯体の集積様式

以上、今回の測定ではアルキル鎖長が 12 および 14 の超分子ゲルについて構造解析に成功した。また、18 および 19 といった単結晶構造解析の困難な錯体についても比較的良好なプロファイルで格子定数の決定を行う事に成功している。このことから BL19B2 における粉末 X 線構造解析は単結晶 X 線構造解析の困難な長鎖アルキル基を有する錯体の超分子集合様式の解析に極めて有効な手段となり得ることが示された。

参考文献

- 1) T. Naota, K. Koori, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9324 (2005)
- 2) K. Isozaki, H. Takaya, T. Naota, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2855 (2007)
- 3) P. Zell, F. Mcgele, U. Ziener, B. Rieger, *Chem. Euro. J.*, **12**, 3487 (2006)