

## 自己組織性グリオキシム錯体の組織構造評価

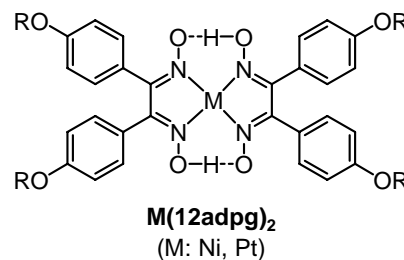
(山口東理大基礎工<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>) ○藪内一博<sup>1</sup>, 齋藤洋平<sup>1</sup>, 井口眞<sup>1</sup>, 葉師久弥<sup>2</sup>

## 【緒言】

金属ジフェニルグリオキシム錯体は、固体状態で圧力やずれ応力により、可逆的な色変化であるメカノクロミズムを示すことが知られている<sup>[1,2]</sup>。このグリオキシム錯体のクロミズムは、金属間距離の変化すなわち分子間相互作用の変化に起因する。一方、我々は、水素結合をはじめとした分子間相互作用により形成される自己組織化材料に対する応力の効果を明らかにし、応力を利用した機能分子集積システムの構築を目指している。本研究では、ジフェニルグリオキシム錯体に自己組織化駆動部位を導入した分子を開発し、応力や溶媒によるクロミズムや、形成される分子集合体の組織構造に対する効果を検討した。

## 【実験】

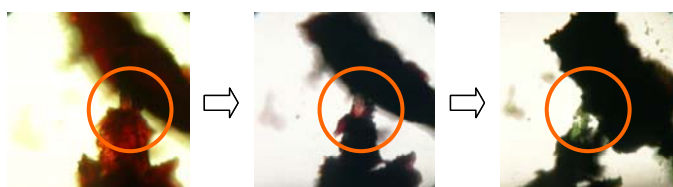
アミド基を介して長鎖アルキルを導入した自己組織性グリオキシム錯体 **Pt(12adpg)<sub>2</sub>** および **Ni(12adpg)<sub>2</sub>** を合成し、それらの溶液中での自己組織化挙動や、応力や溶媒による色およびスペクトルの変化について調べた。静水圧実験は、DAC 型サファイヤアンビルセルを用い、圧力媒体をエタノールとして行った。圧力の定量はルビー蛍光法により行った。



## 【結果・考察】

合成した **Pt(12adpg)<sub>2</sub>** および **Ni(12adpg)<sub>2</sub>** は、いずれも静水圧下で可逆的な色変化を示した。

**Pt(12adpg)<sub>2</sub>** は、常圧で緑色の固体であったが、DAC 内にエタノールと封じるとオレンジ色、次いで加圧により約 0.1 GPa で紫色となり、青緑色を経て、約 0.9 GPa で緑色に変化した。一方、**Ni(12adpg)<sub>2</sub>** は、Fig. 1 に示すように、



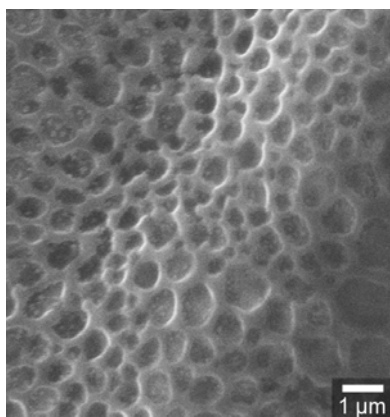
**Fig. 1** Piezochromic behavior of **Ni(12adpg)<sub>2</sub>** under hydrostatic pressure.

オレンジ色から赤色、緑色の順に色変化した。置換基を持たないジフェニルグリオキシム錯体 **Pt(dpg)<sub>2</sub>** は常圧で赤色の固体であり、加圧による緑色への明瞭な色変化には少なくとも 0.7 GPa 程度の圧力が必要である。したがって、自己組織化部位の導入により、錯体分子の金属間距離が **Pt(dpg)<sub>2</sub>** に比べ縮められることで低い圧力で色変化するようになったと考えられるが、詳細は検討中である。

合成した錯体の溶液は、ソルバトクロミズムも示すことがわかった。**Pt(12adpg)<sub>2</sub>** では、溶媒としてクロロホルム、メタノール、ベンゼン、ヘキサンを用いた場合、溶液の色はそれぞれ赤、黄、緑、茶色であった。**Ni(12adpg)<sub>2</sub>** では、明確な色の変化が確認できなかったが、各溶液の吸収スペクトルを測定したところ、いずれの錯体の溶液でも 400 nm 付近に配位子-金属遷移による吸収が見られ、ヘキサンやベンゼンの溶液では、Pt 錯体で 600 nm、Fig. 2 に示

すNi錯体では520 nm付近に金属間のd-p遷移による吸収が現れた。後者の吸収は通常、固体薄膜のスペクトルで見られるものであるが、溶液でも見られたことは、これらの溶媒中で錯体分子の金属間距離が縮まっていることを示している。また、**Ni(12adpg)<sub>2</sub>**のヘキサン溶液では粘性の上昇が見られた。これらの事実から、ヘキサンやベンゼン溶液中で分子集合体の形成が予想される。そこで、ヘキサン溶液のキャスト薄膜をガラス基板上に作成し、SEM観察を行ったところ、Pt、Ni錯体ともFig. 3に示すような網目状の組織構造が観察された。このような組織構造は、繊維状分子集合体を形成して有機溶媒をゲル化する低分子ゲル化剤で見られるものに類似しており、溶液中で錯体分子が自己組織化により分子集合体を形成していると考えられる。

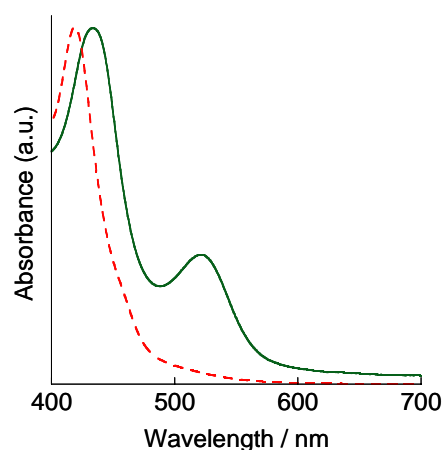
組織構造の詳細な検討を行なうため、**Ni(12adpg)<sub>2</sub>**のキャスト薄膜や**Ni(dpg)<sub>2</sub>**の固体粉末のXRD測定を行ったところ、Fig. 4に示すような回折パターンが得られ、キャスト薄膜の結晶性は高くないことが分かった。**Ni(12adpg)<sub>2</sub>**も**Ni(dpg)<sub>2</sub>**と同様に1次元的な分子集積によるカラム構造を形成することが予想されるが、カラムの中心間距離に相当すると考えられる回折ピークが**Ni(dpg)<sub>2</sub>**ではカラムを構成する分子の大きさとほぼ同じ13, 11 Åであり、**Ni(12adpg)<sub>2</sub>**では構成分子よりも小さい34 Åに現れた。これは、カラムの外周部が**Ni(dpg)<sub>2</sub>**が剛直な芳香環であるのに対し、**Ni(12adpg)<sub>2</sub>**では柔軟なアルキル鎖であり、隣接するカラムが相互に入り組むことでカラムの径が構成分子の大きさより小さくなっていると考えられる。



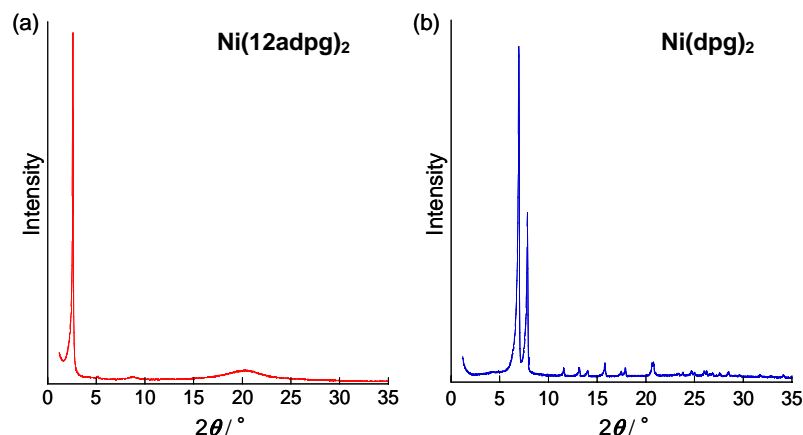
**Fig. 3** SEM image of casted film of **Ni(12adpg)<sub>2</sub>** from hexane solution.

#### 【参考文献】

- [1] I. Shirotnani, J. Hayashi, K. Hirano, H. Kawamura, M. Inokuchi, K. Yakushi and H. Inokuchi, *Proc. Jap. Acad. Ser. B*, **79**, 267 (2003); M. Inokuchi, A. Nagaoka, M. Yamamoto, I. Shirotnani, J. Hayashi, K. Yakushi, H. Kawamura, and H. Inokuchi, *Synth. Met.*, **152**, 421 (2005); M. Inokuchi, D. Kawamura, Y. Sakka, K. Yabuuchi, K. Yakushi, I. Shirotnani, J. Hayashi, H. Kawamura, and H. Inokuchi, *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 211 (2006); K. Yabuuchi, D. Kawamura, M. Inokuchi, I. Shirotnani, J. Hayashi, K. Yakushi, H. Kawamura, and H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455**, 81 (2006).
- [2] I. Shirotnani, Y. Inagaki, W. Utsumi, and T. Yagi, *J. Mater. Chem.*, **1**, 1041 (1991).



**Fig. 2** Comparison of electronic spectra of **Ni(12adpg)<sub>2</sub>** solution in hexane (solid line) and chloroform (dotted line).



**Fig. 4** XRD patterns of **Ni(12adpg)<sub>2</sub>** casted film (a) and **Ni(dpg)<sub>2</sub>** powder (b).