

# ホルミウム錯体からなる超分子球の作製と特性解析 Fabrication and Characterization of Supramolecular Spheres Composed of Holmium Complexes

桑折道済<sup>1,\*</sup>, 小見山夏緒<sup>1</sup>, 前田芳紀<sup>1</sup>, 三輪洋平<sup>2</sup>

<sup>1</sup>千葉大学, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

<sup>2</sup>岐阜大学, 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

Michinari KOHRI<sup>1,\*</sup>, Nao KOMIYAMA<sup>1</sup>, Yoshiki MAEDA<sup>1</sup>, Yohei MIWA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

<sup>2</sup>Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193 Japan

## 1 はじめに

ランタノイド元素は 4f 軌道電子が豊富に存在することから、優れた発光特性や磁気特性を有することで知られている。我々はランタノイド元素の 1 種で磁気特性に優れたホルミウム (Ho) に着目し、Ho を担持した磁性高分子材料の開発を行っている。これまでの材料は組織構造が無秩序状態なポリマー担体に Ho を複合しているため、Ho は材料内部でランダムに存在する。そこで秩序的な構造へ自己組織化する液晶材料に着目し、Ho を中心金属とした液晶性 Ho 錯体を設計・合成した。本研究では、放射光 X 線散乱測定により、ホルミウム錯体が形成する高次構造の詳細な構造解析を行った。

## 2 実験

剛直な  $\beta$ -ジケトン骨格を有する配位子に、柔軟なアルコキシ鎖を導入した配位子 C8 を合成し、配位子と Ho を錯形成させることで Ho 錯体 HoC8 を作製した。フィルム状サンプル、もしくはステンレス板の中心の孔にサンプルを入れ両面をカプトンフィルムで封入したものを測定することで、X 線散乱の二次元像を得た。冷却加熱ステージで、室温から 200 度の範囲で定温測定および昇温過程での時分割測定をおこない、内部構造変化を測定した。

## 3 結果および考察

室温を含む様々な温度域での HoC8 の POM 観察では、いずれも暗視野な画像が得られた。SAXS 測定によって得られたパターンは空間群  $Im\bar{3}m$  に帰属され、HoC8 は光学的に等方的なキュービック相を、自己組織化的に形成することがわかった (Figure 1a)。錯体の配位形態を予測するために側鎖を持たない結晶性の Ho 錯体 (HoC0) の単結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、3 つの 2 座配位子と 1 つの水分子が配位した七配位錯体であることがわかった。HoC0 と HoC8 の XAFS 測定によって解析した Ho の配位数はいずれも 7 で、HoC8 も HoC0 と同様の七配位錯体構造を形成していることが示唆された。SAXS 測定によって得られた格子定数と、

実測密度の値から算出した格子内の錯体数は 6 個であり、3 つの HoC8 からなる球状集合体 (超分子球) が体心立方 (BCC) 構造を形成して、ミセルキュービック液晶相が発現したと考えられる。時分割測定の結果、格子定数が若干変化するものの、室温から 150 度付近までの幅広い温度域で  $Im\bar{3}m$  構造が維持されることがわかった (Figure 1b)。

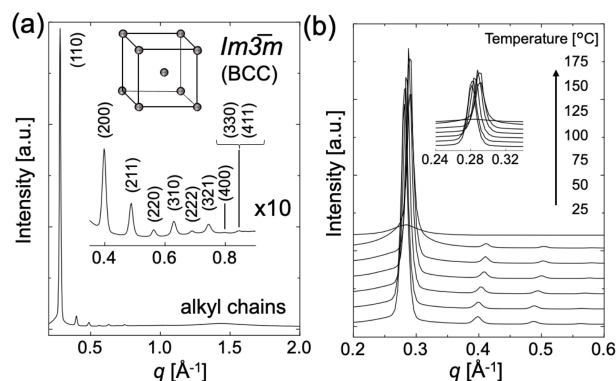


Figure 1 (a) HoC8 の室温での SAXS 測定データと (b) 時分割測定結果

## 4 まとめ

七配位ランタノイド錯体 3 分子からなる超分子球が室温で自発的に BCC 構造を形成する特異な現象を見出すことができた。

## 謝辞

本研究は、科研費 (挑戦的研究(萌芽): 21K18994) と旭硝子財団研究助成により実施しました。実験前後の議論ならびに当日の測定でお世話になった高木秀彰先生に感謝申し上げます。

## 成果

- 七配位ランタノイド錯体による室温でのミセルキュービック液晶の作製, ○桑折道済・小見山夏緒・大窪貴洋・一國伸之・尾原幸治・三輪洋平・杵水祥一・岸川圭希, 2023 年日本液晶学会 討論会 (2023 年 9 月 (発表予定))

\* kohri@faculty.chiba-u.jp