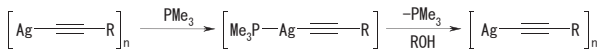


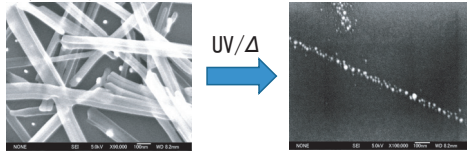
銀エチニルトルエン錯体を用いた ヘリカルリボン構造の作成

分子科学研究所 ○西條 純一, 大石 修, 西 信之

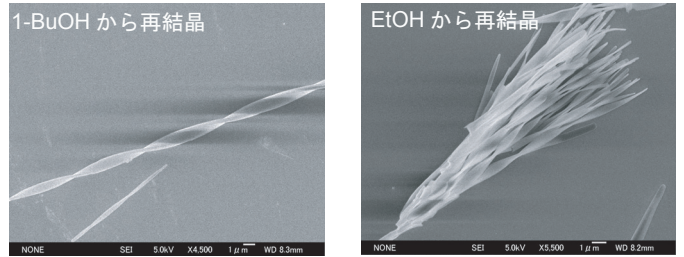
一般に炭素鎖の短い銀アセチド類 $Ag-C\equiv C-R$ は溶解度が低く、再結晶はできないと言われている。
しかし、配位子を付加して一旦可溶性錯体に変換し、再度解離させることで再結晶が可能であることに気づき、これを用いたナノ構造体の構築を行っている。



ex. $Ag-C\equiv C-Ph$ ナノワイヤ

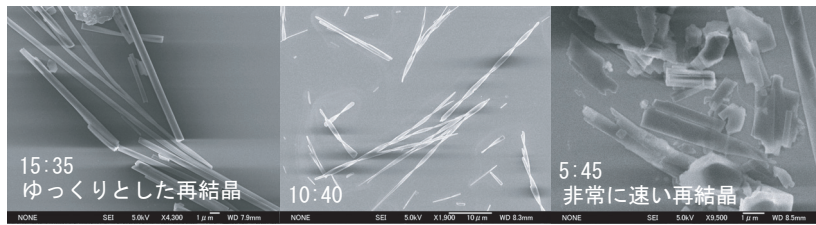


これら再結晶した数々のアセチドのうち、 $Ag-C\equiv C-C_6H_4-p-Me$ は再結晶を行うことで特異な形状となる事が明らかとなった。



ヘリカルリボン構造：なぜねじれるのか？

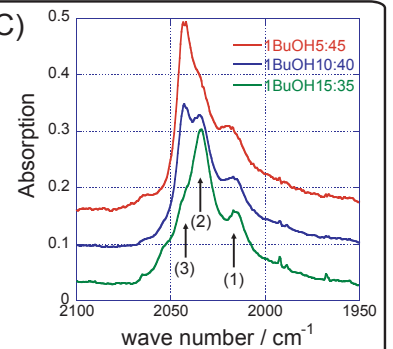
再結晶時の濃度依存性 (n:m = 飽和トルエン溶液：希釈用 BuOH)



棒状の結晶が多い ヘリカルリボン 薄片状結晶

- 急速に結晶化させるとねじれを生じ、さらに急速な結晶化の場合は小さな薄片となる。
- 逆にゆっくり析出させた場合は通常の（ねじれていない）結晶を生じる。
→ 速度論的要因、もしくは格子欠陥がねじれを生じている

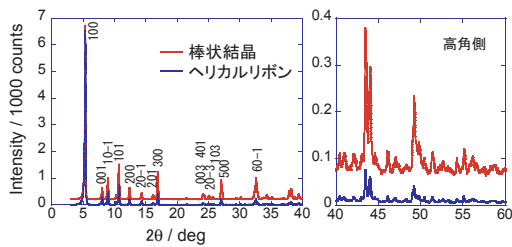
IR $\nu(C\equiv C)$



- (1) らせん・薄層で若干シフトするものの強度はほぼ変化せず
- (2) 棒状結晶で強い
- (3) らせん・薄層でのみ強い、棒状結晶ではほとんど存在せず

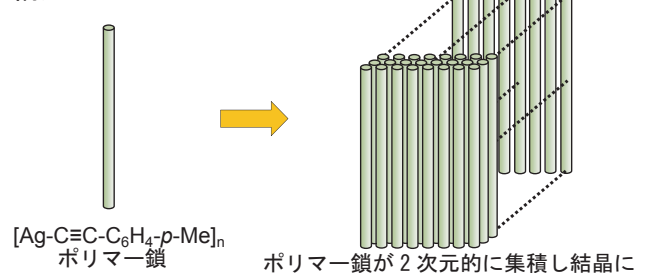
- 連続的な歪みなどに由来する線幅の増加は無い
→ らせん構造においても、主要な $Ag-C\equiv C$ の結合環境はほぼ2通りだけ存在する。

ねじれの有無で構造は違うのか？



- 構造は完全に同一。ねじれの有無は結晶構造とは無関係。
- ただしねじれている物は高角での強度の落ち込みが著しい。
→ 欠陥が関与？
- 回折は2次元的：有機ポリマー類などと似た挙動

構造モデル

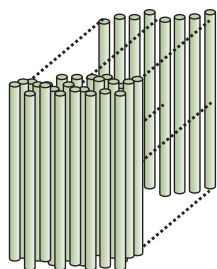


$[Ag-C\equiv C-C_6H_4-p-Me]_n$
ポリマー鎖

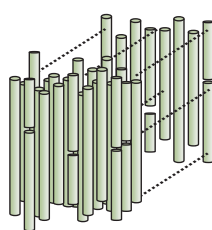
ポリマー鎖が2次元的に集積し結晶に

推定されるねじれの機構

- 再結晶時の希釈溶媒が少量の場合
→ 結晶性：高
ポリマーの長さ：長
- 再結晶時の希釈溶媒が多量の場合
→ 結晶性：低



長いポリマーが欠陥も少なく集合しているため、リジッドで曲がりにくい。表面粗さも低く、曲げの原動力となる surface stress も少ない。



急な析出のためポリマーは短く、結晶も各所に欠陥を含み柔らかく変形しやすい。さらに表面から突き出した多数のポリマーのもたらず surface stress を解消するため、ねじるような力が加わりヘリカルとなる。

まとめ

- $[Ag-C\equiv C-C_6H_4-p-Me]$ を再結晶すると、**ヘリカルリボン状の構造が得られる**ことが明らかとなった。

- 再結晶条件により棒状の結晶とヘリカルリボンを作り分ける事が可能であるが、両者の結晶構造は外見上の大きな差異にもかかわらず同一であった。2つの形状間での大きな違いは、ヘリカルリボン構造の場合は多くの欠陥を含む点にある。

- 現在のところ、急速な再結晶によるヘリカル構造は
1. 欠陥の増大による結晶の剛性の低下
2. 結晶表面より突き出したポリマー鎖の増大による surface stress の解消のための湾曲
の2点によるのではないかと考えている。