



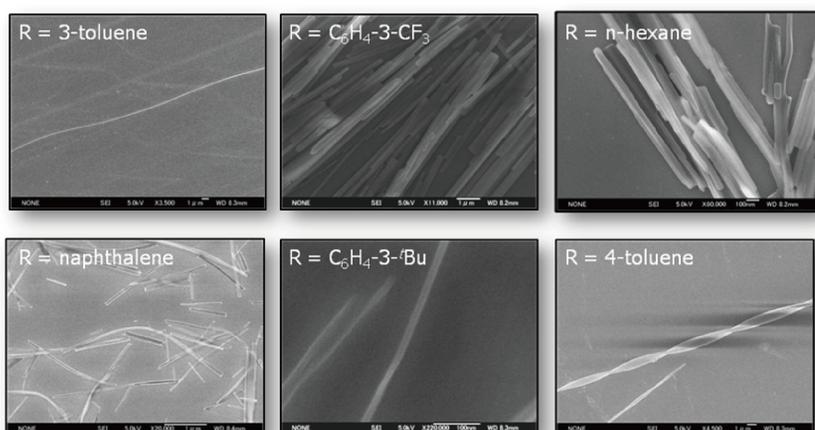
# 銅および銀アセチリドを用いた各種分子のナノワイヤー化

明星大学 西條 純一

## 1. Introduction

古くから知られた錯体である銀フェニルアセチリド ( $[\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}]$ ) は溶媒に不溶な粉末として得られる。以前の研究において、この粉末に  $\text{PMe}_3$  を加えて可溶性錯体へと一度変換、溶媒で希釈し  $\text{PMe}_3$  を解離させることで  $[\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}]$  のナノワイヤーが得られる事を発見した (Chem. Mater., 19, 4627-4629 (2007)).

研究をさらに進めたところ、様々な置換基を導入したり中心金属として Cu を用いた場合でも、つまり  $[\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}]$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$ ) という化合物の多くがナノワイヤー化することが明らかとなった。

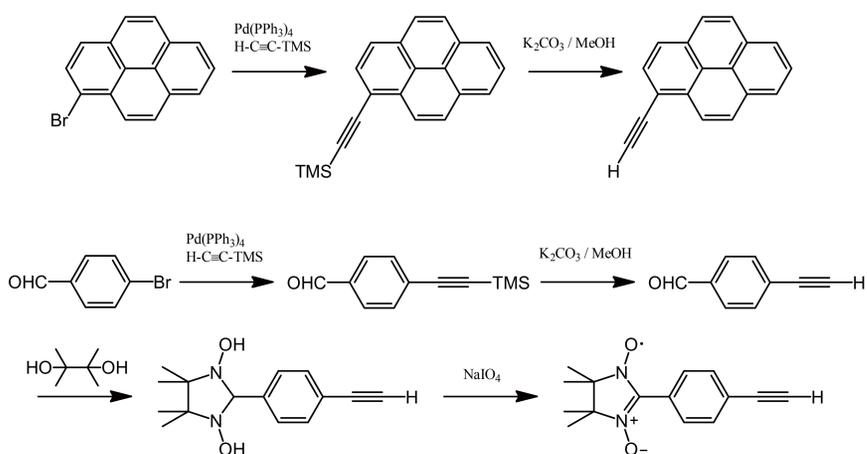


置換基によらずナノワイヤー化するという事は、置換基 R として各種機能性分子を用いれば、望んだ機能を持った分子をナノワイヤー状に集積する事が可能になるのではないだろうか？

そこで今回、汎用的な機能性ナノワイヤー構築法を開発するための第一歩として、機能性分子である Pyrene (蛍光性) および Nitronyl Nitroxide (NN, 有機ラジカル) にエチニル基を導入、狙い通りに機能性分子のナノワイヤー化が可能であるかを検討した。

## 2. Experimental

配位子である ethynyl 化した pyrene および NN の合成は、以下に示す既知の手法に従った。



錯体は、以下のように非常に簡便な手法で得られる。

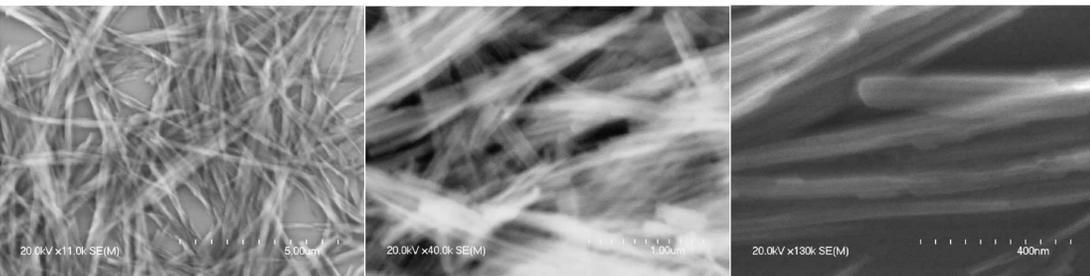
アセトニトリル (100 ml)  
配位子 (約 20 mmol)  
トリエチルアミン (約 30 mmol)  
硝酸銀または塩化銅 (I) (約 40 mmol) } 混合して攪拌 (24h)  
その後濾過

再結晶でのナノワイヤー化が必要な場合は、以下の操作を行った。

- 錯体を少量のジクロロメタンに懸濁
- 大部分が溶けるまで  $\text{PMe}_3$  を加える
- 濾過
- 濾液を各種溶媒で希釈し、 $\text{PMe}_3$  を解離させ再析出

## 3. Results

$[\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pyrene}]$   
As Prepared

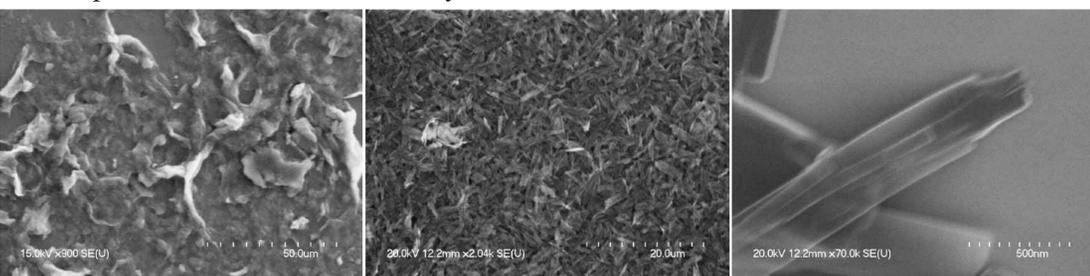


$[\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pyrene}]$  の場合は、作成段階で既に長さ数  $\mu\text{m}$ 、直径 3-40 nm 程度のナノワイヤーとして得られた。

$[\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pyrene}]$

As Prepared

Recrystallized



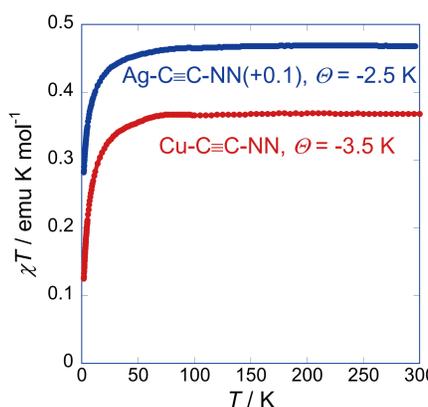
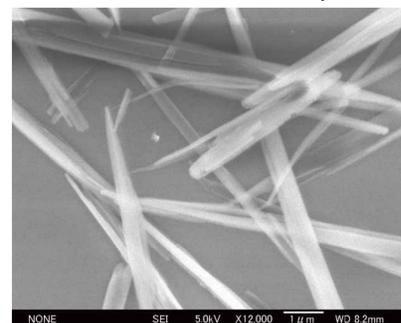
$[\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pyrene}]$  の場合は最初は不定形の塊として得られたが、 $\text{PMe}_3$  を用いたトルエンからの再析出を行うことにより、ナノロッドへの変換に成功した。

$[\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pyrene}]$  において、Ag, Cu いずれの場合も機能性分子である pyrene をナノワイヤー・ナノロッド状に集積することに成功した。しかし、これらナノ構造体においては pyrene の明確な蛍光を確認することは出来なかった。これは pyrene ユニットが集積しすぎた事による無輻射緩和の増大によると考えられることから、今後他の分子との混晶によるナノワイヤーの作成等を試みる予定である。

$[\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NN}]$ , As Prepared



$[\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NN}]$ , As Prepared



有機ラジカルをナノワイヤー状に集積する事に成功した (直径 70-200 nm 程度)。磁化率の測定から、ナノワイヤー状に集積しても個々の分子の持つ磁性は失われておらず、1分子あたり  $S = 1/2$  のスピンを維持している事も確認出来る。なお、スピン間の相互作用はそれほど大きくなく、ワイス温度は  $\text{M} = \text{Ag}$  の場合で -2.5 K, Cu の場合で -3.5 K であり、磁気転移は 2 K までには存在しない。

## 4. Conclusion

- 銀および銅アセチリドを用いることにより、蛍光分子や有機ラジカルといった機能性分子をナノワイヤー状に集積することに成功した。
- 特にニトロニルニトロキシド錯体に関しては、ナノワイヤー状態においてもスピンを維持していることが確認され、「機能を持ったナノワイヤー」を作成する手法としてアセチリドが利用できることを示唆している。

その一方で pyrene の蛍光性は失われており、「いかにして機能を保ったままナノワイヤー化するか？」に関してはさらなる検討が必要である。

※本研究は住友電工グループ 社会貢献基金による補助を受けて行われました。深く感謝の意を表します。