

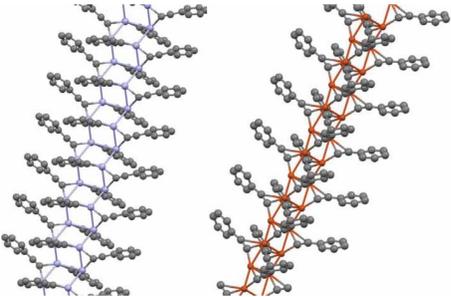


# アセチリド錯体を用いた各種分子の ナノワイヤー化とその適用範囲

明星大学 ○西條 純一, 石崎 真也, 和田 友明, 坂下 大樹

## 1. Introduction

「どんな機能性分子でもナノワイヤー状に集積できる」ような全く新しいナノワイヤー作成法が開発できれば、機能性ナノワイヤーの実用化において非常に大きな意味を持つと考えられる。我々はそのような手法の開発を目指し、「銀、および銅フェニルアセチリド (M-C≡C-Ph)」の異方的な結晶構造に注目した (右図)。



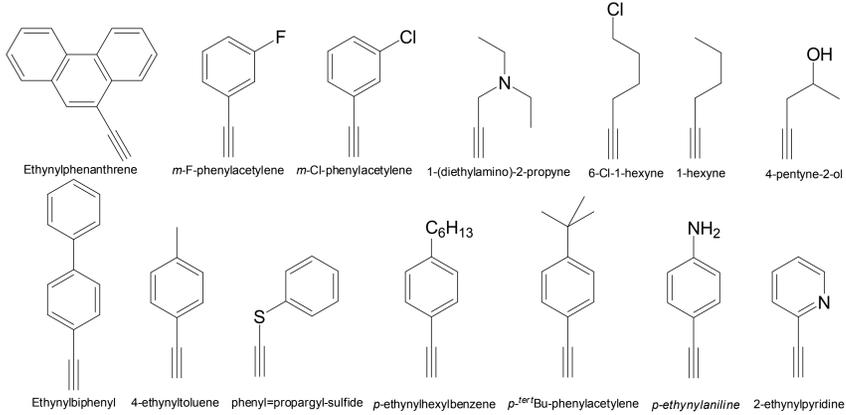
Ag-C≡C-Ph (左) および Cu-C≡C-Ph (右) の結晶構造 (粉末 X 線回折からの推定) 結晶中ではこの構造が無数に並んでいる。S. S. Y. Chui et al., Chem. Eur. J., 2005, 1739.

これらの物質は銀や銅イオンがラダー状に繋がった中心部を配位子である Ph-C≡C- が取り囲んだ構造をとっており、1次元性の非常に強い結晶=ナノワイヤーを作りやすい事が予想された。そこで研究を行った結果、再結晶によるナノワイヤー化に成功している。(Chem. Mater., 19, 4627 (2007))

今回我々が注目したのは、この1次元構造は金属イオン間、および金属-エチニルアニオン間の相互作用のみにより形成されており、配位子末端のフェニル基はほとんど構造に影響を与えていないと思われる点である。すなわち『多彩な置換基 R に対し、銀または銅エチニル錯体にするという同一手法でナノワイヤー化できる』のではないかと期待される。今回、この汎用的ナノワイヤー作成法のアイデアを検証すべく、様々な異なる置換基 R を用いてのナノワイヤー化を試みたので報告する。

## 2. Experimental

実験においては、配位子として以下の分子を用いた。

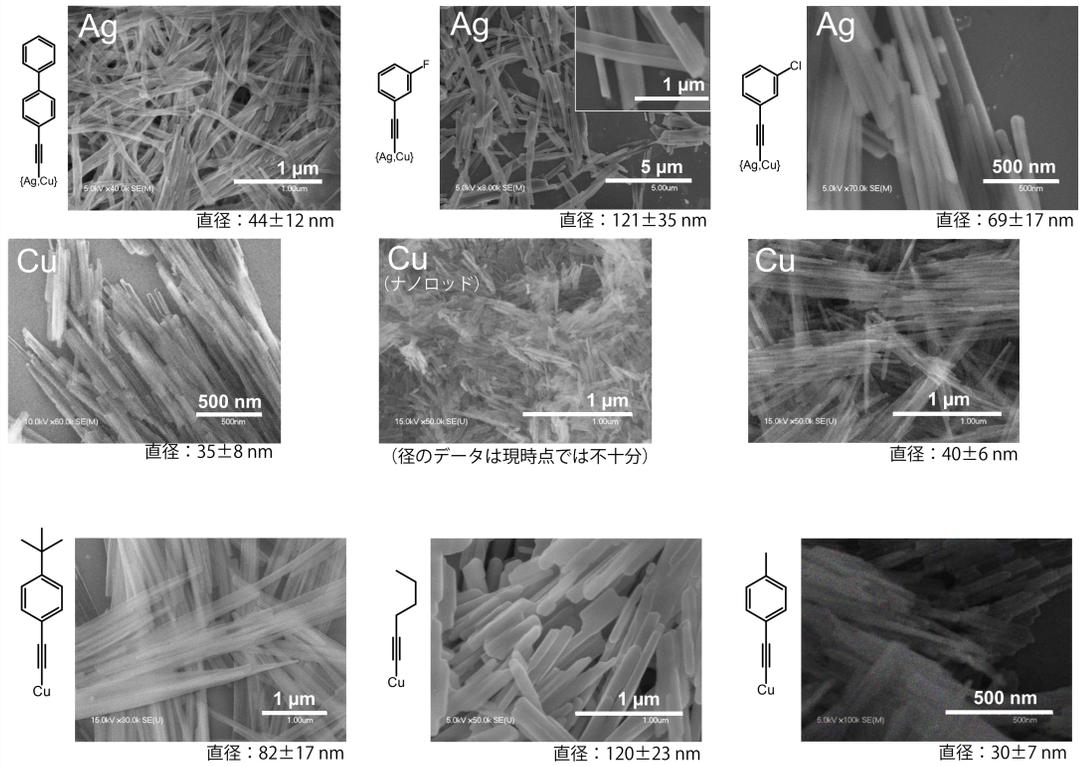


錯体の作成は以下の通り。

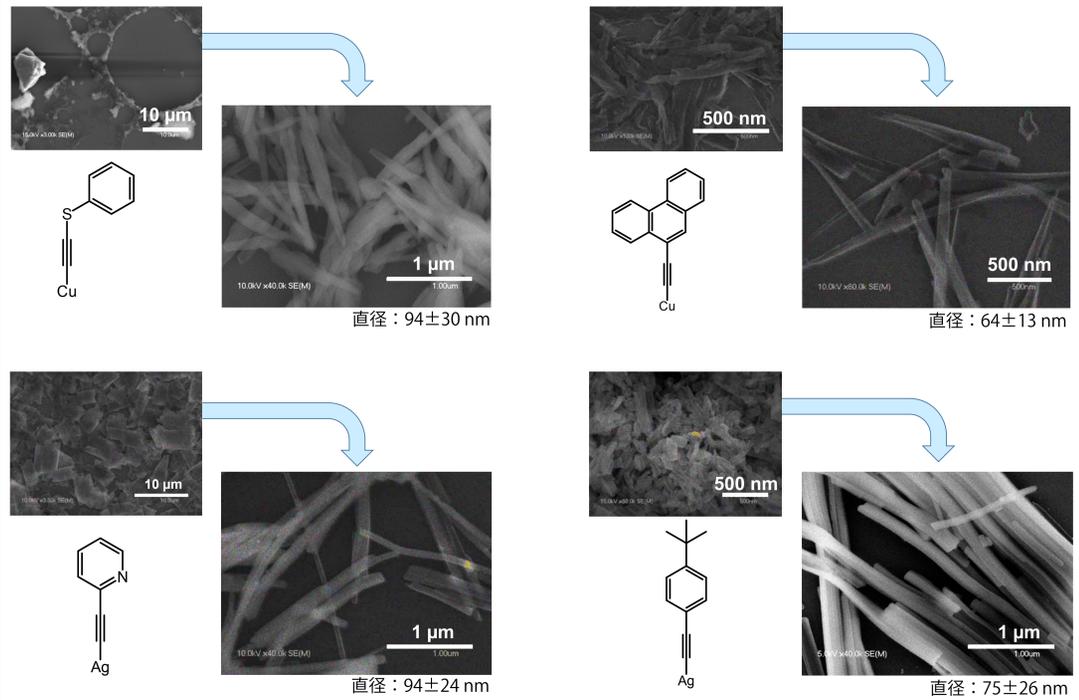
- AgNO<sub>3</sub> または CuCl 6 mmol をアセトニトリル 200 ml に加え攪拌。配位子 8 ~ 10 mmol, 配位子と等モルの Et<sub>3</sub>N を加え 12 ~ 24 時間ほど攪拌し、生じた沈殿を濾過で取り出す。
- 再結晶が必要な場合には、錯体 2 mmol をジクロロメタン 50 ml に懸濁、1 M トリメチルリン溶液 2 ml を加え攪拌。濾過し濾液を濃縮し、生じた結晶またはオイルを少量のトルエンに溶かす。これをヘキサンやアルコール等の溶媒 300 ml に加え、半日~1日ほど放置すると粉状または綿状の結晶として再析出する。

## 3. Results

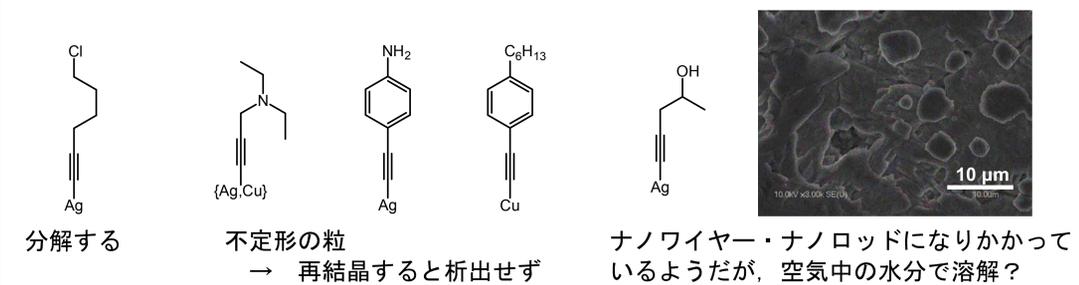
(a) アセチリド化時点からすでにナノワイヤー・ナノロッドであった物質



(b) 再結晶によりナノワイヤー・ナノロッドとなった物質



(c) 現時点ではナノワイヤー化に成功していない物質



## 4. Conclusion

銀および銅フェニルアセチリドを用いた有機分子のナノワイヤー化法を開発し、その適用範囲に関し検討した。

置換基としてベンゼン環を持つ化合物を用いた場合、その大部分は作成段階、もしくは再結晶後にナノワイヤー・ナノロッド化することが明らかとなった。ベンゼン環を持たない場合でも、1-ethynylhexyne のようにナノワイヤー化が可能である物質もあり、本手法の汎用性の高さが伺える。ベンゼン環を持たない化合物に関しては、今後さらに種類を増やしてその適用範囲を検討する。

その一方で、配位能の高い窒素原子を持つ 1-(diethylamino)-2-propyne や p-ethynylaniline においては現時点ではナノワイヤー化に失敗している。このあたりの適用限界に関しては、今後いくつかの含窒素化合物を用いる事でより明確にしていく予定である。