

4P004 自己組織化を利用した金アセチリドナノ構造体の創成と構造評価

(分子研) ○古屋亜理、西條純一、沼尾茂悟、十代健、西信之

【序】金、銀、銅などのアセチリド化合物($M-C\equiv C-R$, $M-C\equiv C-M$)は金属イオン(M^+)とエチニル基を持つ負イオン ($R-C\equiv C^-$; $:C\equiv C:^{2-}$)がイオン結合を形成した物質であるが、このイオン対状態は中性状態に比べて高いエネルギーを持つため光や熱によって容易に中性化が起こる。当研究室ではこの性質を積極的に利用して、ナノ構造体の創成と物性評価を行っている¹。一方、一価の金イオン[Au(I)]を含む多核錯体では、Aurophilicity と呼ばれる Au(I)同士の引力的な相互作用とそれに由来する多様な結晶構造についての研究が多くのグループによって行われている。その中で、 $(AuC\equiv CR)_n$ の組成を持つ金アセチリドは、 $R=Ph$ の場合には $n=\infty$ のポリマーを形成し²、 $R=^tBu$ では図1に示すように $n=6$ で環状構造を形成し、それらが絡み合っ2量体である[2]catenaneを形成することが報告されている³。本研究では、このようなAu(I)と $-C\equiv CR$ との多様な相互作用を利用した新規ナノ構造体の創成と構造および物性評価を目指して研究を行っている。その結果、 $(AuC\equiv C^tBu)_n$ においてすでに報告されている[2]catenaneに加えて、100-200 nm程度の太さを持つナノワイヤが自己組織化によって生成することが明らかとなった。そこで、このワイヤの幾何構造について分光学的観点から考察を行った。

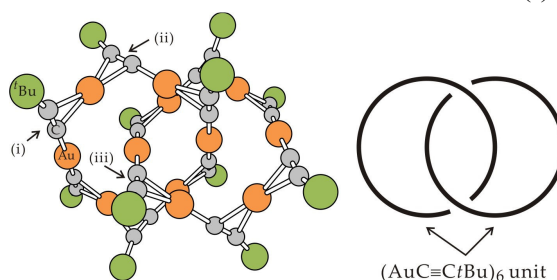
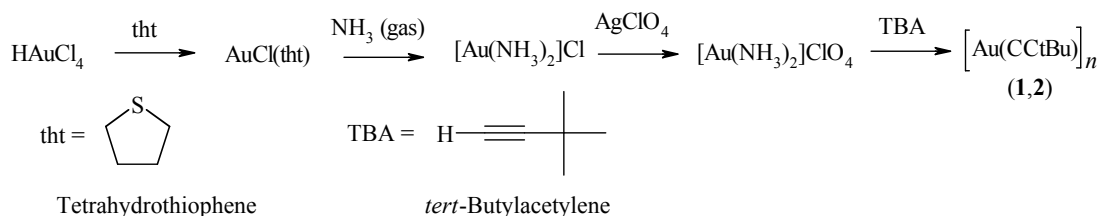


図1. $(AuC\equiv C^tBu)_n$ の[2]catenane構造(左)とその模式図(右)

【実験】 $(AuC\equiv C^tBu)_n$ は参考文献³⁻⁵に従って以下のScheme 1に示した手順で合成した。

Scheme 1



この反応を行った結果、黄色い粉末(1)と白い粉末(2)が得られた。1は熱エタノールで再結晶を行うことが可能であり、この過程で1および2を分離した。1については単結晶X線構造解析から、すでに報告のある[2]catenaneであることを確認した³。

【結果と考察】図2(a)に錯体2のSEM像を示す。これより、反応溶液中で自己組織化によって100-200 nm程度の太さを持つナノワイヤが生成していることが判った。また、EDS[図2(b)]の測定からこの錯体2には金原子が含まれていることが確認された。さらに構造について考察を行うために、[2]catenane(錯体1)およびwire(錯体2)のラマンスペクトルの測定を行った。ここで、用いた励起光はArイオンレーザーの514.5 nmである。図3(a)に、[2]catenaneの $C\equiv C$ 伸縮振動領域のスペクトルを示す。[2]catenaneのラマンスペクトルには、 $C\equiv C$ 伸縮振動領域に3つのバンド(2007, 1977, 1958 cm^{-1})が存在し、これらは赤外スペクトルにおいて観測されている3つのバンド(2002, 1983, 1964 cm^{-1})³と良く一致している。一方、TBA分子の $C\equiv C$ 伸縮振動は2105-2106 cm^{-1} に観測されることから⁶、2007 cm^{-1} のバンドはAu(I)との相互作用が最

も小さいと考えられ、図 1(i)で示したような [2]catenane のリングの外側に存在する C≡C 結合に帰属できる。同様に、Au(I)との相互作用が最も大きいと考えられる 1958 cm⁻¹ のバンドは内側に存在する C≡C 結合[図 1(iii)]に、1977 cm⁻¹ のバンドは中間に位置する C≡C 結合[図 1(ii)]に帰属できる。Wire のラマンスペクトル[図 3(b)]では2本のバンド(1967, 1955 cm⁻¹)が観測され、2007 cm⁻¹ のバンドに対応するバンドが消失していることから、Au(I)により多くのエチニル基が配位するような構造をとっており、全ての C≡C 結合において Au(I)との相互作用が大きくなっていると予想される。さらに、低波数領域のラマンスペクトル[図 3(c)]には複数のピークが観測された。固体および液体の TBA のラマンスペクトル⁶との比較から 500 cm⁻¹以上のバンドに関しては図中に記したように TBA 分子の振動に由来することがわかった。500 cm⁻¹以下のバンドについては、TBA との比較だけでは帰属できないため Au(I)を含む振動である。これらの振動は、wire の幾何構造についての情報を含んでいるため、理論計算による予測との比較を行う予定である。さらに、wire のラマンスペクトルは TBA と類似の強度分布を示しており、表面増強ラマン散乱(SERS)による強度異常は見られなかった。SERS による強度異常は、ナノ粒子あるいはバルクの金属表面に吸着した分子のラマンスペクトルで観測されることから、ナノ粒子の析出は起きておらず、金は Au(I)として AuC≡C'Bu 錯体を形成していると予想される。従って、[2]catenane と wire は同じ AuC≡C'Bu 分子からなるが、最近接分子間の Au(I)-Au(I)間および Au(I)-C≡C 間の相互作用の違いがナノ構造や色などの物性に影響を与えていると考えられる。このことは、金属-有機分子間の相互作用を少し変化させるだけで自己組織的に得られるナノ構造物を制御できる可能性があることを示している。今後は Au wire のより詳細な構造の解明とともに、他のエチニル化合物(AuC≡CR)との比較から様々な構造を与える Au(I)-Au(I)間および Au(I)-エチニル基間の相互作用の理解を目指す。

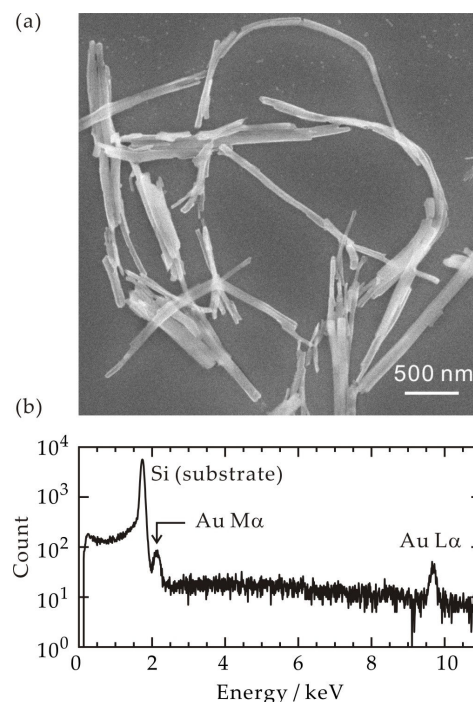


図 2. 錯体 2 の(a)SEM 像と(b)EDS による元素分析結果

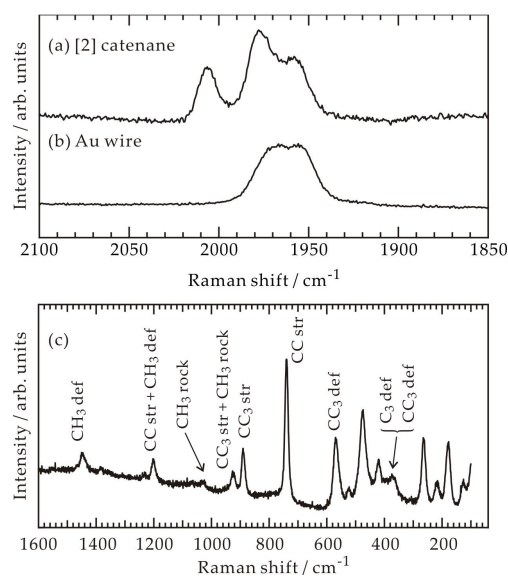


図 3. (a)[2]catenane (錯体 1)の C≡C 伸縮振動領域のラマンスペクトルおよび wire(錯体 2)のラマンスペクトル(a) 1850-2100 cm⁻¹, (b) 100-1600 cm⁻¹

- [1] K. Judai et al., *Adv. Mater.* **18**, 2842 (2006).
- [2] S. S. Y. Chui et al., *Chem. Eur. J.* **11**, 1739 (2005).
- [3] D. M. P. Mingos et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1894 (1995).
- [4] R. Usón et al., *Inorganic Syntheses* **26**, 86 (1989).
- [5] J. Vicente et al., *Inorg. Chem.* **36**, 4438 (1997).
- [6] L. Rintoul and H. F. Shurvell, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 791 (1998).