

## 銅および銀アセチドを用いた各種分子のナノワイヤー化

(明星大) 西條 純一

## Functionalized nanowires based on copper- and silver-acetylides

(Meisei Univ.) Junichi Nishijo

【序】銀フェニルアセチド ( $[\text{Ag-C}\equiv\text{C-Ph}]_{\infty}$ ) は非常に古くから知られた配位高分子であり、溶媒に不溶な微粉末としてのみ得られていた。近年、この錯体に  $\text{Me}_3\text{P}$  を配位させ可溶性錯体に一度変換し、その後溶媒中で希釈することで  $\text{Me}_3\text{P}$  を脱離させ  $[\text{Ag-C}\equiv\text{C-Ph}]_{\infty}$  を再析出させることで  $[\text{Ag-C}\equiv\text{C-Ph}]_{\infty}$  をナノワイヤーへと変換できることを発見し報告した (図 1 左)<sup>[1]</sup>。さらに研究を進めたところ、このナノワイヤー化はフェニルアセチドに限らず、非常に多くの銀および銅アセチド錯体 ( $\text{M-C}\equiv\text{C-R}$ ) に適用可能である事が判明した (図 1 右)。そこで今回、このナノワイヤー化を「機能性分子の汎用的なナノワイヤー化手法」へと展開することを目指し、有機ラジカルである Nitronylnitroxide や蛍光性の pyrene をエチニル化、ナノワイヤーへの変換を試みたので報告する。

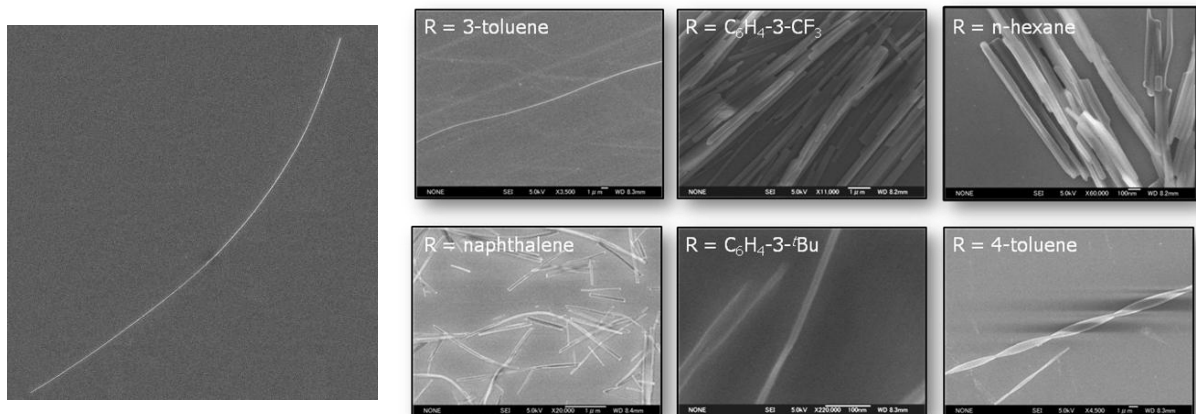
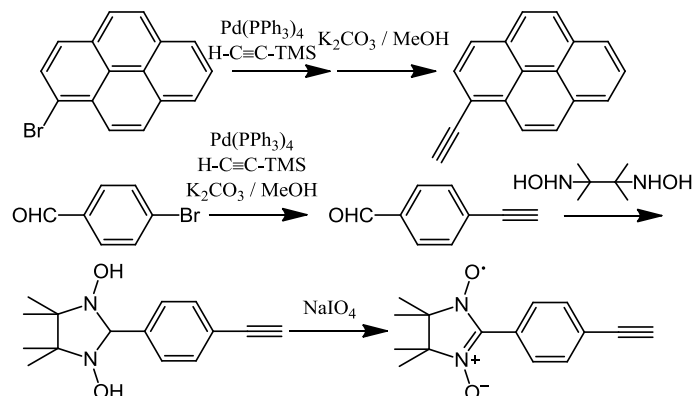


図 1 (左) 再結晶により生成した直径 80 nm, 長さ 40  $\mu\text{m}$  の  $[\text{Ag-C}\equiv\text{C-Ph}]_{\infty}$  ナノワイヤー。 (右) 各種  $[\text{Ag-C}\equiv\text{C-R}]_{\infty}$  の再結晶によるナノワイヤー化。多様な分子をナノロッド化・ナノワイヤー化出来ることがわかる。

【実験】エチニル基を導入した pyrene ( $\text{H-C}\equiv\text{C-Pyrene}$ ) および Nitronyl-nitroxide ( $\text{HC}\equiv\text{C-Ph-NN}$ ) は右に示す既知の合成法に基づき合成した。銀および銅アセチド錯体は、トリエチルアミンを加えたアセトニトリル中で硝酸銀または塩化銅(I)と反応させることで粉末として得られる。



【結果】合成した $[M-C\equiv C-Pyrene]_{\infty}$ の SEM 像を図 2 に示す. 銀錯体は合成直後から 50 nm 前後の径と数  $\mu\text{m}$  以上の長さを持つ持つナノワイヤーとなっていた. 一方銅錯体はシート状に広がった不定形の塊となっていたが,  $\text{Me}_3\text{P}$ を用いた再結晶化を行うことで平板状のナノロッドへと変換することに成功した. ナノロッドは幅 200-300 nm, 厚さ数十 nm で長さは 3-5  $\mu\text{m}$  程度であった. なお, Pyrene のナノワイヤー化には成功したものの, 蛍光部位が密に集合しすぎたためか明確な蛍光は確認されなかった. 今後, 他の分子 (例えばフェニルアセチレンなど)との混晶化などにより, 蛍光性のナノワイヤーを作成することを試みる予定である.

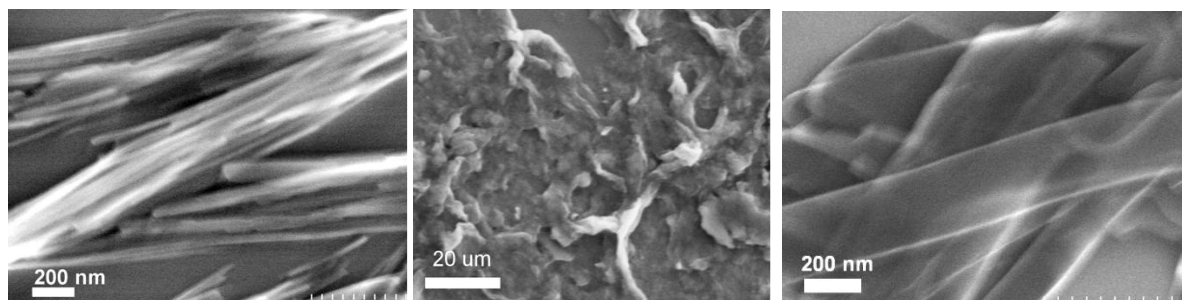


図 2. 合成直後の  $[Ag-C\equiv C-Pyrene]_{\infty}$  (左) および  $[Cu-C\equiv C-Pyrene]_{\infty}$  (中). 銅錯体は不定形の物質として得られるが, 一度  $\text{Me}_3\text{P}$  との錯体として溶解しトルエンで希釈することで再析出させると, 平板状のナノロッドへと変換できる.

$[M-C\equiv C-Ph-NN]_{\infty}$  の場合は, 銀および銅錯体はどちらもナノワイヤーとして得られ, その直径は 60-100 nm, 長さは数  $\mu\text{m}$  であった. 銅錯体の方がややバンドルを形成する傾向が強く, 1  $\mu\text{m}$  程度の塊となっていることが多い. 得られたナノワイヤーは, いずれも Nitronyl nitroxide に由来する常磁性を示し, そのスピン量は  $M-C\equiv C-Ph-NN$  分子 1 つあたり  $S = 1/2$  であった. これは集積した Nitronyl nitroxide 部位が磁性を完全に保持したままナノワイヤー化できたことを意味しており, Pyrene のナノワイヤー化とともに, アセチリド錯体を用いたナノワイヤー化が, 機能性分子をナノワイヤー状に集積する汎用的な手法となり得る事を示唆している.

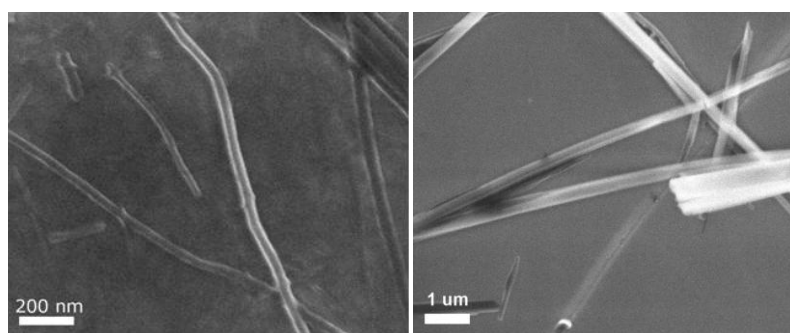


図 3.  $[Ag-C\equiv C-Ph-NN]_{\infty}$  (左) と  $[Cu-C\equiv C-Ph-NN]_{\infty}$  (右) の SEM 像. いずれも直径 60-100 nm 程度のナノワイヤーとして得られた. 銅錯体はバンドルを形成しているため太く見えている.

#### 【謝辞】

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.

#### 【参考文献】

[1] J. Nishijo, O. Oishi, K. Judai and N. Nishi, *Chem. Mater.*, **19**, 4627-4629 (2007).