

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

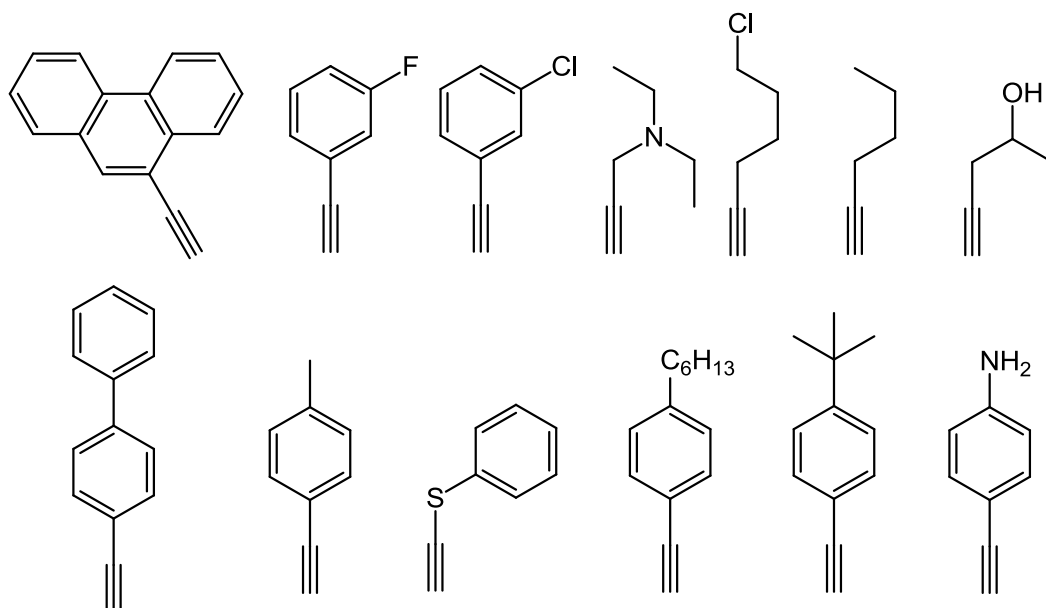
(明星大) ○西條 純一, 石崎 真也, 和田 友明, 坂下 大樹

Self-organized nanowire formation of ethynylated organic molecules

(Meisei Univ.) ○Junichi Nishijo, Shinya Ishizaki, Tomoaki Wada, Daiki Sakashita

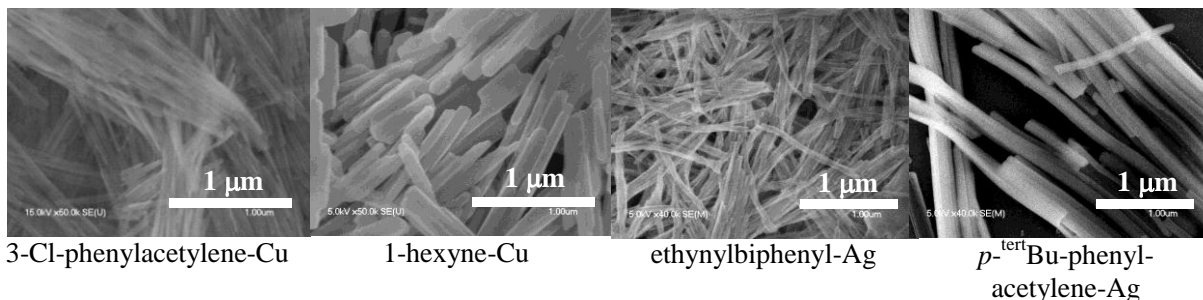
【序】近年我々は、銀や銅のアセチリド化合物 ($[M-C\equiv C-R]_{\infty}$) が、置換基 R が異なる分子を用いた場合でもそれぞれナノワイヤー状の結晶として得られることを発見し、報告してきた。もしこの化合物が置換基の種類によらずナノワイヤーを形成するのだとすると、有機分子をナノワイヤー状に集積する新たな手法として有望であると考えられる。そこで今回、本手法の汎用性とその限界を調べることを目的とし、様々な異なる種類の有機分子にエチニル基を導入した配位子を用い、それらを銀または銅アセチリドとすることでのナノワイヤー化を試みたので報告する。

【実験】配位子としては、以下のような分子を用いた。



これらの配位子 8 mmol, $AgNO_3$ または $CuBr$ 6 mmol, トリエチルアミン 8 mmol を 70 ml のアセトニトリルに加え 24 時間ほど攪拌し、濾過により $[M-C\equiv C-R]_{\infty}$ を取り出した。取り出した錯体は走査電子顕微鏡 (SEM) で形状を確認し、ナノワイヤー/ナノロッド状となっていないものに関しては Me_3P を用いた再結晶法によるナノワイヤー化^[1]を試みた。

【結果】9-ethynylphenanthrene, 3-F-phenylacetylene, 3-Cl-phenylacetylene, 1-hexyne, エチニルビフェニル, p-ethynyltoluene, p-^{tert}Bu-phenylacetylene は錯形成しただけでナノワイヤー状またはナノロッド状の結晶として得ることができた。いくつかの SEM 像を次に示す。



6-Cl-1-hexyne を用いた場合には、錯形成や再結晶法を行っている途中に急速に分解していくためナノワイヤーの作成は不可能であった。フェニルプロパルギルスルフィドを銀に配位させた場合にも同様に分解するためナノワイヤーの作成は不可能であったが、銅-フェニルプロパルギルスルフィド錯体は安定であり、再結晶によりナノロッド状の結晶を得ることに成功している。

1-(Diethylamino)-2-propyne や *p*-ethynylaniline, *p*-ethynylhexylbenzene を用いた錯体は不定形の塊として得られ、再結晶を行おうとしたものの錯体の析出がうまく起こらず、ナノワイヤー化することには成功しなかった。4-pentyne-2-ol を用いた錯体は非常に吸水性が高く、得られた結晶が溶解してしまった。ただ、溶けかけた粉末を SEM で観察したところナノワイヤーであった痕跡(細い棒状の構造)が観測されたことから、本物質も本質的にはナノワイヤー化に成功していたものと考えられる。

【結論】以上の結果から、本手法は以下のような特徴があると推測される。

- (1) 芳香族系, 非芳香族系を問わず多くの分子のナノワイヤー化が可能である。
- (2) 芳香族系分子の方がナノワイヤー化できる可能性は高い。
- (3) アミノ基を持つ化合物ではうまくいかない可能性が高い(1-Diethylamino-2-propyne, *p*-ethynylaniline)。
- (4) あまり長い炭素鎖をもつ化合物は、析出がうまくいかず不定形な塊になる場合がある。
(*p*-ethynylhexylbenzene)

アミノ基の効果は、恐らく強い配位能を持つアミノ基が Ag^+ や Cu^+ に配位してしまい、他の物質とは異なる結晶構造をとりやすい事に起因すると思われる。また本手法ではある種の結晶成長的な過程によりナノワイヤーが生成するため、*p*-ethynylhexylbenzene のように長い炭素鎖など溶解度の非常に高く結晶化を阻害するような置換基をもつ化合物にはやや不向きなのであろう。

今回の結果より、本手法には限界が存在するものの非常に多彩な分子に適用可能なナノワイヤー化手法であることが明らかとなった。今後、機能性分子、大型分子や各種光学活性な有機分子を含めたさらに多彩な系へと研究を拡大し、その有用性を検討する予定である。

【参考文献】

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