Fig. 2 Partial structure of 4.

ロモンの結び目 **6** を溶液に溶かして、質量分析をおこなうとポロメアンの環 **4**、**5** に帰属される分子イオンピークも観測されることから、溶液中ではこれらの超分子の間には平衡が存在することもわかる。したがって実際に得られたソロモンの結び目 **6** は速度論支配生成物が結晶化

したものである。このように同じ基質で同様な反応をおこなった場合でも、鑄型として用いる金属のわずかの差によって得られる生成物が異なる理由は現時点では明確でない。しかし今後、より多くの種類の金属を鑄型として検討することで、これまででは合成困難だった絡まりあいを有する化合物が数多く合成できる可能性がある。

以上のようなポロメアンの環やソロモンの結び目が本質的に有する構造は興味深いが、最近ではポロメアンの環にアンカーを導入し、これを金表面に導入することで、デバイス作成とその評価も行われている⁴⁾。今後、分子性化合物のみならず超分子化合物も、このような素材の選択肢となることが期待される。

引用文献

- 1) C. Mao, W. Sun, N. C. Seeman, *Nature*, **386**, 137 (1997).
- 2) K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S.-H. Chiu, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, J. F. Stoddart, *Science*, **304**, 1308 (2004).
- 3) C. D. Pentecost, K. S. Chichak, A. J. Peters, G. W. V. Cave, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 218 (2007).
- 4) G. D. Scott, K. S. Chichak, A. J. Peters, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, H. W. Jiang, *Phys. Rev. B*, **74**, 113404 (2006).

自発的な配位高分子サブミクロン粒子の形成 Spontaneous Formation of Coordination Polymer Submicron Particles

九州大学大学院工学研究院応用化学部門 西藪 隆平

Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University Ryuhei Nishiyabu

Received: July 21, 2007

Abstract. Spontaneous formation of submicron sized coordination polymer particles through self-assembly of metal ions and ligands has been reported by several research groups in the last few years. In this article, preparation of those particles and their characteristic features such as fluorescent, redox, and catalytic properties were described.

金属ナノ粒子や量子ドット等に代表されるナノ粒子は、その大きさや形に依存してバルクの物性とは大きく異なるナノサイズ特有の性質を示すため、ナノテクノロジーの基幹材料として応用されている。配位高分子はその構成要素である金属イオンおよび配位子の種類および組み合わせによってさまざまな機能を発現することからナノ

粒子の素材として極めて魅力的である^{1,2)}。従来、配位高分子からなるナノ粒子を合成するためにはエマルジョンや高分子、タンパク質、無機ポーラス材料といったテンプレートあるいは粒子保護剤を用いる必要があったが^{1,2)}、近年、ある種の配位子と金属イオンが自発的にサブミクロンサイズの配位高分子粒子を形成するという報告がなされた (Fig. 1)³⁾。本稿ではこのような配位高分子サブミクロン粒子の自発的形成に関する最近の研究を紹介する。

Oh と Mirkin は配位子 **1** と酢酸亜鉛を含むピリジン溶液にジエチルエーテルを少しずつ追加していくと、直径が約 190 nm の球状配位高分子サブミクロン粒子が生成することを見出した (Fig. 1)³⁾。得られたサブミクロン粒子は種々の溶媒に安定に分散し、ピナフチル配位子由来の蛍光特性を示した。また、彼らは貧溶媒の添加速度や種類を変えることで粒径の制御を行っている。この報告から間もなく、配位高分子粒子の自発的形成に関する研究が相次いで報告された。Dong と Wang らは *p*-フェニレンジアミン水溶液に等モルのヘキサクロロ白金 (IV) カリウ

連絡先著者名: 西藪 隆平

連絡先: 819-0395 福岡市西区元岡 744 番地

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

Tel: 092-802-2836 Fax: 092-802-2839 Email: ryuheitcm@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

Corresponding Author: Ryuhei Nishiyabu

Address: Moto-oka 744, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

Keywords: Nanoparticle, Submicron particle, Coordination polymer, Spontaneous formation, Metal complex, Self-assembly

ムを含む水溶液を添加することによってサブミクロンサイズの単分散球状配位高分子粒子を得ている⁴⁾。本実験において *p*-フェニレンジアミンのかわりに *o*-および *m*-フェニレンジアミンを用いたところ粒子の形成はみられず、配位子の構造が配位高分子粒子の形成に大きく寄与していることが示唆された。また、得られた配位高分子粒子の分散液に水素化ホウ素ナトリウムを添加すると白金(IV)の還元に伴って粒子が溶解したことから、本粒子が中空カプセル合成のテンプレートとして有用であることが示された。また、Maeda らは配位子 **2** をはじめとするフェニルエチニル Spacer の両末端にジピロメタン部位を有する配位子が亜鉛イオンと配位高分子を形成することによって蛍光性のサブミクロン粒子を与えることを報告している (Fig. 2)⁵⁾。本実験ではSpacerの構造や用いる溶媒を変えることによって半球やベル型、ゴルフボール型などの構造体が形成することが見出されており、

Fig. 1 Spontaneous formation of submicron sized coordination polymer particles.

Fig. 2 Coordination polymer submicron particles formed from dipyrin dimer ligand and $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

粒子の大きさだけでなく形を制御することにも成功している。一方、このような配位高分子サブミクロン粒子を反応触媒として用いた研究も報告されている⁶⁾。Son および Sweigart らは $[(\eta^6\text{-}1,4\text{-}\text{ヒドロキノン})\text{ロジウム}(1,5\text{-}\text{シクロオクタジエン})]$ (**3**) とアルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) からなる配位高分子サブミクロン粒子を調製し、その触媒能について検討している (Fig. 3)。フェニルアセチレン (PA) の重合反応において、触媒 **3** はほとんど立体選択性を示さないのに対し、配位高分子サブミクロン粒子は 90 % 以上の割合で *cis*-ポリフェニルアセチレン (*cis*-PPA) を与えた (Fig. 3)。触媒反応機構の詳細については言及されていないが、触媒反応における立体選択性の向上が触媒 **3** と $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ の複合化あるいはその複合化によるサブミクロン粒子の形成に起因していることは明らかである。本稿で紹介した自発的な配位高分子粒子の形成は、その合成において添加物や煩雑な精製操作を必要としないため、簡便な配位高分子ナノ粒子の調製法として期待される。これまで報告されている配位高分子粒子の多くはサブミクロンサイズであるが、その形成機構が解明されることによってナノ粒子の調製も可能となろう。今後、本手法を用いることでどのような特性をもった配位高分子ナノ粒子が見出されるかに興味をもたれる。

引用文献

- 1) T. Uemura, S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, 132 (2005).
- 2) M. Kurihara, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **48**, 34, (2006).
- 3) M. Oh, C. A. Mirkin, *Nature*, **438**, 651 (2005).
- 4) X. Sun, S. Dong, E. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13102 (2005).
- 5) H. Maeda, M. Hasegawa, T. Hashimoto, T. Kakimoto, S. Nishio, T. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10024 (2006).
- 6) K. H. Park, K. Jang, S. U. Son, D. A. Sweigart, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8740 (2006).

Fig. 3 Synthesis of coordination polymer submicron particles and their catalytic property.