



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	可溶性一次元金チオラート配位高分子の合成と溶液中での特性 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	村上, 碧
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第14773号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/85853">https://hdl.handle.net/2115/85853</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	MURAKAMI_Midori_review.pdf, 審査の要旨



# 学位論文審査の要旨

博士 (環境科学)

氏名 村上 碧

審査委員	主査	教授	小西 克明
	副査	教授	小野田 晃
	副査	准教授	小門 憲太

## 学位論文題名

可溶性一次元金チオラート配位高分子の合成と溶液中での特性  
(Synthesis and solution properties of soluble  
one-dimensional gold(I)-thiolate coordination polymers)

発光物質は特定の化学物質を高感度で簡便に検出・分析するための化学センサーのプローブとして利用でき、モニタリングやオンサイト分析などの環境分野における有用性が期待されている。一価の金の化合物は金原子間での弱いAu(I)-Au(I)相互作用がはたらく場合に特徴的な発光バンドを与えることが知られており、そうした弱い相互作用を精密に制御することでスマートな発光材料へと展開できる可能性がある。本研究では特に、固体中における三次元構造が最近報告されたAu(I)チオラート配位高分子に注目している。この化合物は-Au-S-ユニットが主鎖となった一次元高分子鎖同士が集積しAu(I)-Au(I)相互作用に由来する特徴的な発光を示すが、溶媒への溶解性に乏しく、溶液中で安定な発光を示すに至っていない。本学位論文では、固体構造において一次元高分子鎖間のAu(I)-Au(I)相互作用を産み出す上で大きな役割を果たしていることが示されているチオラートの有機部位間での分子間相互作用に着目し、側鎖の有機部位に可溶性自己組織化ユニットを導入し「発光性を示す可溶性金チオラート配位高分子」の合成を検討し、得られた配位高分子の光学特性と構造について調べている。

第一章では序章として現在に至るまでのAu(I)錯体、特にチオラート錯体の構造と発光性ならびにAu(I)-Au(I)相互作用に関する研究を概括している。上述のように、-Au-S-ユニットが主鎖となった一次元高分子鎖同士間でAu(I)-Au(I)相互作用を誘起し発光性を獲得するためには、有機側鎖間での相互作用による構造補助が必須であり、溶媒可溶性相互作用部位の戦略的設計が鍵となると考察している。

第二章では実際に、ファン・デル・ワールス力による自己集合が期待できるアルキル鎖部位と多種多様な溶媒への溶解性を合わせ持つPEG修飾アルカンチオールを塩化金酸とを水中で反応させることで金チオラート配位高分子の合成を試みている。本系において混合直後に生成した配位高分子は発光を示さないが、これは高分子鎖がランダムコイルの状態になっており、金チオラートの主鎖が近接していないためと考察している。しかし、アルキル鎖長が一定以上の場合、加熱処理を加えるとAu(I)-Au(I)相互作用に由来すると思われる発光バンドが出現し、加熱の継続とともに成長する。この結果は、アルキル鎖のパッキング力を駆動力に複数の分子鎖が集積化して配位高分子鎖が生長し、金と金の距離が近接したことにより発光性を有するようになったことを示唆している。実際、加熱とともに配位高分子の分子量、サ

イズは大きく増大した。一方、アルキル鎖が存在しない場合は構造形成の駆動力がないため、加熱処理を行っても発光成長、サイズの増大は全く観察されず、加熱前のランダムコイル状態が本質的に維持されているものと考えられている。これらの結果から、アルキル鎖部位間ではたらく疎水相互作用が一次元金チオラート鎖を集合させて成長させる駆動力となっており、これによって主鎖同士が近接することによりAu(I)-Au(I)相互作用が発現して発光性が現れるものと考察している。

第三章では前章で明らかになったアルキル鎖の重要性を踏まえ、アルキル鎖の炭素数の効果について検討している。具体的には、PEG部位を一定の長さに固定した上で、疎水部であるアルキル鎖の炭素数を5～11の範囲で一つずつ変化させて発光特性を調査している。一般に、直鎖アルキル鎖を持つ飽和脂肪酸の結晶は偶数鎖、奇数鎖で融点に明確な差が生じることが知られており、結晶状態における安定なパッキング状態がアルキル鎖の偶奇で異なるためとされている。本系においては、発光強度が炭素数の増加に応じて直線的に増加するのに対し、発光バンドのピークトップ波長が炭素数の偶奇に依存した。後者について、既往のアルキル鎖の偶奇依存性に関する議論を基盤に、配位高分子の側鎖のパッキング様式がAu原子間の距離に影響を与え、電子準位のエネルギーの違いをもたらすものと考察している。偶奇の相違による僅かな分子スケールの構造差がAu(I)-Au(I)間相互作用に基づくエネルギー準位に反映される現象は興味深く、精密な構造設計に基づいた発光制御が期待できる。

第四章では、水中での配位高分子の成長過程においてアルキル鎖のファン・デル・ワールス力による会合が強くかかわっていることが示唆され、これを踏まえ、同じ機構で集積化することが知られている界面活性剤を共存させて配位高分子の成長を観察している。適切なアルキル部位、PEG鎖長を有するPEG修飾アルカンあるいはTriton X-100を界面活性剤として用いた反応系に添加したところ、界面活性剤がない場合と比較して大幅な発光強度の上昇が見られるだけでなく、定常に達するまでの時間が著しく短縮された。これらの挙動は、共存させた界面活性剤が、発光性の配位高分子の成長を誘起、促進する反応場を提供していることを示唆している。

以上、本研究では適切な鎖長を有するPEG修飾アルカンチオールを用いて、可溶性で安定な溶液発光を示すAu(I)チオラート配位高分子の合成に成功し、配位子中の有機部位の構造が発光特性に大きな影響を及ぼすことを明らかとするとともに、配位子間の相互作用を支配するアルキル鎖部位の炭素数の偶奇に発光エネルギーが依存するというユニークな現象を見出している。さらに界面活性剤が提供する反応場が配位高分子の成長を促進することを明らかとしている。本学位論文は、有機部位間の弱い引力相互作用を利用してAu(I)-Au(I)相互作用さらにそれに基づく発光特性を制御するための方法論を基礎的観点から提示するものであり、スマートな応答性発光材料やセンシング材料にむけた応用展開が期待される。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。