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［全文の要約］
Author(s)	村上, 碧
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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	https://hdl.handle.net/2115/85854
Type	doctoral thesis
File Information	MURAKAMI_Midori_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学　位　論　文　の　要約

博士（環境科学）　　氏　名　村上　碧

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た。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、安定な発光を溶液中で与える例はこれまでに知られていなかった。ここでは、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チオラートの有機部位間での分子間力に着目し、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た。

＜第一章＞

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た。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、溶媒可溶な相互作用部位の戦略的設計が鍵となると考察した。このために、多種多様な溶媒への溶解性（親和性）をもつポリエチレングリコール（PEG）部位、およびファン・デル・ワールス力による自己集合が想定される長鎖アルキル部位を側鎖に有す

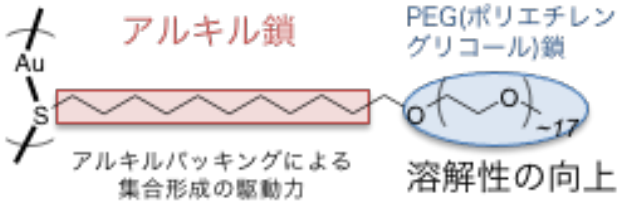

図1. 金チオラートポリマーAuS(CH2)$_n$O(OC$_2$H$_4$)$_{\sim 17}$ (n=0, 11)の設計

る金チオラート配位高分子の設計を行った（図 1）。

＜第二章＞

本章では、様々なアルキル鎖とポリエチレングリコール（PEG）鎖をあわせもつチオールを合成し、それから誘導される金チオラート配位高分子の合成を試みた結果をまとめた。塩化金酸（$HAu^{III}Cl_4・4H_2O$）とPEG修飾アルカンチオール$HS(CH_2)_{11}O(OC_2H_4)_{\sim 17}$を水中で反応させたところ、混合直後に三価の金の溶液に特徴的な黄色が消え、原料の混合溶液は透明となった（図２）。これは三価である塩化金酸がチオールと反応し、一価の金を有する金チオラートポリマーが生成されたことを示している。しかし、ここで生成した配位高分子に発光性はない。この時点で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は近接しておらず、金と金の相互作用が起きないためと考えられる。一方、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600 nm付近に発光バンドが出現し、加熱の継続とともに成長した。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、SECを測定したところ加熱とともに配位高分子の分子量、サイズが大きく増大していることがわかった。一方、アルキル鎖が存在しない場合、またはアルキル鎖が短い場合は構造形成の駆動力となるものがないため、加熱処理を行っても

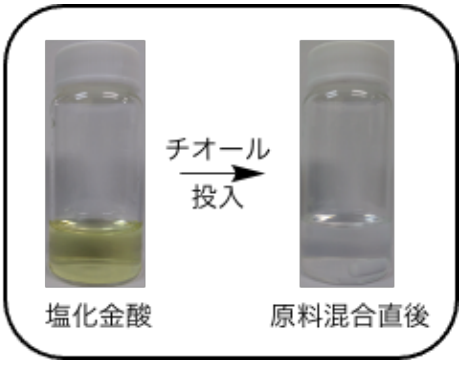

図2. $HS(CH_2)_{11}O(OC_2H_4)_{\sim 17}$と$HAu^{III}Cl_4・4H_2O$の混合直後の溶液

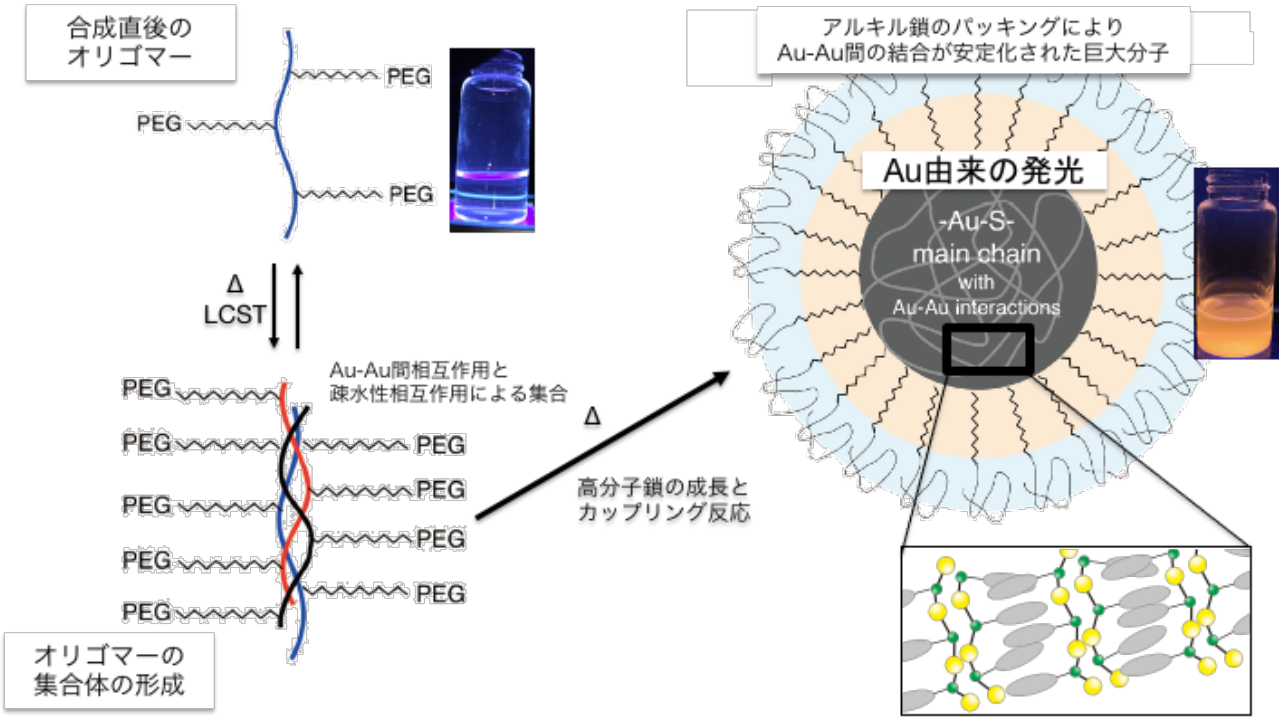

図3. 想定される金チオラートポリマー生成のメカニズム

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る。これらの結果から、図３に示すように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えられる。

＜第三章＞

本章では、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た。ここでは詳細な検討のために、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た。直鎖アルキル鎖を持つ飽和脂肪酸の結晶は偶数鎖、奇数鎖で融点に大きな差が生じる。これは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ことに由来する。このような偶奇効果が配位高分子の発光特性に対してどのように影響を与えるか検討したところ、発光強度は炭素数の増加に応じて直線的な増加を示すのに対し、配位高分子の発光バンドのピークトップは偶奇に依存するということが明らかになった（図5）。アルキル鎖の偶奇に依存してパッキング部位の密度が変動することを考えると、配位高分子の側鎖間の相互作用様式が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えられる。偶奇効果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。

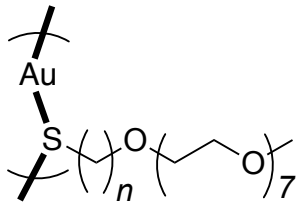

図４．三章で合成するポリマーの設計（n=5~11）

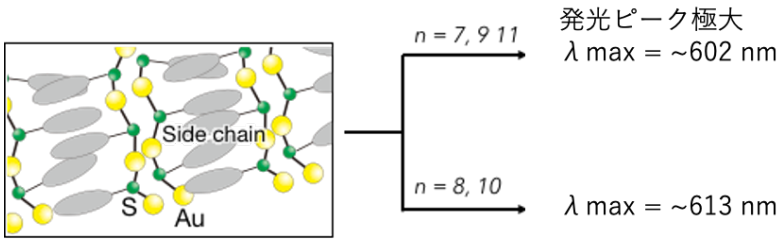

図5. アルキル鎖の偶奇に依存した発光ピーク位置の違い

＜第四章＞

前章までで、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とを踏まえ、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た。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意味している。

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、水中で安定に発光を示す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た。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た。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。