

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550157

研究課題名(和文) 錯体化を駆動力とした赤色発光型ゲルの創製とその機能化

研究課題名(英文) Formation and characterization of organogels showing a red emission triggered by complexation.

研究代表者

柘植 顕彦 (TSUGE, Akihiko)

九州工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80179986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、強い赤色発光という特性を有する錯体型のゲル化剤の創製を行うことを計画した。分子内にウレア結合を導入した配位子の合成を行ないユーロピウム金属との錯化を行った。その過程で、使用する溶媒によりその溶液がゲル化することを見出し、かつそのゲルが強い赤色発光を示すことも明らかにした。二本鎖型では、配位子と錯体で類似のゲル化挙動を示したが、三本鎖型では、興味あることに錯体にすることでゲル化能が低下することが見出された。

研究成果の概要(英文)：In this research formation of organogels showing a strong red emission triggered by complexation has been done. We have prepared the ligands having the urea units and then complexed these ligands with a europium metal. We have found out that the complexes can form the organogels exhibiting a strong red emission depending solvents used. The ligands having two long alkyl chains show the gelation ability as well as their complexes. Interestingly the ligands having three long alkyl chains show weak gelation ability even after complexation.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ゲル 赤色発光

1. 研究開始当初の背景

近年、ソフトマテリアルが注目されている。これは、コロイドや高分子、液晶、エマルジョン、膜などの分子性物質群の総称であり、ソフトマターとも呼ばれている。その中でゲルは、典型的なソフトマテリアルであり、物質科学の中でも最も重要な分野の一つである。ゲルは、主にコロイド粒子や低分子が無限につながって網目構造となることによってできる凝集性ゲルと高分子鎖をとどこどころ架橋点でつなぐことによってできる高分子ゲルに分類できる。特に、前者では、小分子が非結合性分子間相互作用（例えば、静電的相互作用、水素結合、双極子-イオン結合等）によって繊維性自己集合体を形成し、ネットワーク化することでゲルが構築される。このような観点から様々な構造を有するゲル化剤が報告され、分子構造とゲル化挙動の相関関係について明らかにされつつある。このようなゲルのしなやかでやわらかいという特性に基づいた種々多様な機能性材料、あるいは生体材料への適用が非常に期待されている。一方、弱い非共有結合性の分子間力により、複数の分子が会合し高秩序の分子集合体を形成することで新しい機能を発現させることができるという超分子という概念を基礎にした新しい研究領域が、次々と生まれている。この超分子化学の根幹をなす分野の一つが分子認識システムの開発である。我々は、これまでにジケトン配位子がユーロピウム金属と安定な錯体を形成し、紫外光照射により非常に強い赤色発光を示すことを見出している（図1）。

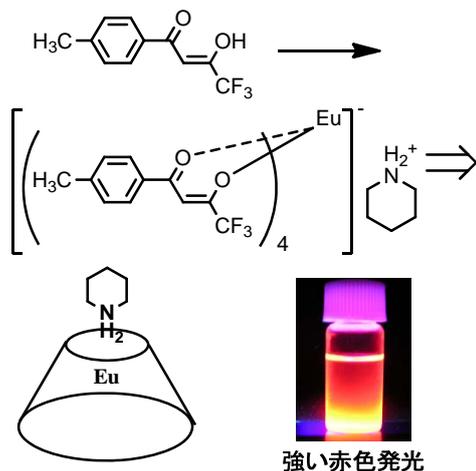


図1 錯体構造と発光挙動

その構造は錯体形成により配位子4個が集まり、内部にカリックスアレーン類似の内空孔を形成する特異的なものであることを報告している。

さらに、多様な類縁体の合成を行い、種々の錯体が安定で、かつ強い赤色発光を示すことを示している。このような特性を基盤として、この錯体を活用した種々の機能物質の開発についても明らかにしている。

2. 研究の目的

我々は、ジケトン配位子の様々な類縁体を合成しその特性を調べる一環として、分子内にアミド結合を導入した配位子の合成を行ないユーロピウム金属との錯化を行った。その過程で、使用する溶媒によりその溶液がゲル化することを見出した。ここで興味ある現象として、配位子のみの溶液ではゲル化は観測されず、錯化した段階でゲル化が進行することがわかった。しかしながら、アミド基を持たない類似配位子では、そのような挙動は全く認められなかった。すなわち、このような現象は、錯体間の集合が水素結合形成により促進され、分子間の架橋構造が構築されることに起因している可能性が示唆された。そこで、本研究では、錯体形成に基づいた強い赤色発光特性を有する新しいタイプのゲル化剤の創製に着目し、以下の点を明らかにすることを目的とした。まず水素結合部位を有する多様なジケトン配位子の合成を行い、錯体化と水素結合形成の二つを駆動力としたゲル化過程（図2）を系統的、かつ詳細に調べ、この過程に対して知見を得る。

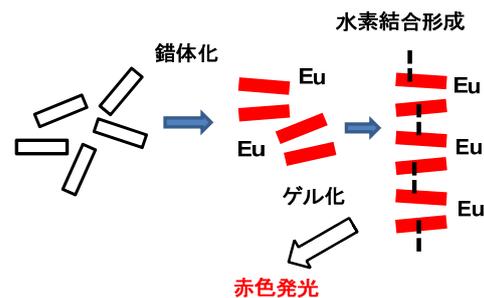


図2 水素結合と錯体化を駆動力としたゲル化

次に構築された錯体では特定の大きさの空間が分子内に形成されている。これに着目したホスト分子の設計、合成、構造特性の解明を行なうとともに、ゲル化機能とホスト分子機能とのハイブリッド化を行い、新規機能性材料の創製を目指す。

近年、ソフトマテリアルが多くの分野で注目されている。その中でゲルは典型的なソフトマテリアルであり、最も注目されている物質群の一つである。一方、我々はジケトン配位子がユーロピウム金属と安定な錯体を形成し、紫外光照射により非常に強い赤色発光を示すことを見出しているが、その際、アミド結合を含む配位子を用いた場合、興味あるゲル化挙動を確認した。そこで、本研究では、強い赤色発光という特性を有する錯体型のゲル化剤の創製を目的とした。具体的には、錯体化と水素結合形成の二つを駆動力としたゲル化過程を詳細に調べる。また、この錯体では分子内空孔が形成されている。そこで、これを活用した分子認識挙動とゲル

化特性とのハイブリッド化を行い、機能性材料の創製を目指す。

これまで、ソフトマテリアルを目指した種々の機能性ゲルが報告されている。ある分子がゲルとして機能するためには、基本的には分子が三次元網目構造を形成する必要がある。その駆動力としては、主に物理的な相互作用、化学的な結合等を挙げることができる。また、ごく最近架橋点可動型のゲルも報告されている。一方、錯体形成は、金属の周りに配位子が配位結合により集まることにより生じると考えることができる。そこで、本研究課題では、分子間の水素結合形成に加え錯体化を駆動力としたゲル化、すなわち三次元架橋網目構造形成について明らかにするとともに、それを活用した機能性材料の開発を計画した。このような錯体形成を主な駆動力としたゲル化については、一部報告されているもの、系統的な研究は全く行われておらず、非常に新しいゲル形成の方法論を提供するものであり、学術的な意味も大きい。また、形成されたゲルは紫外光照射により強い赤色発光を示すことから、様々な応用が考えられ、機能性ゲルとしての優位性もある。さらにカリックスアレーン類似の分子内空孔を形成していることから、ゲスト分子を選択的に取り込む可能性がある。すなわち、このような分子認識機能を有するゲル化剤の創製も行える。ここで提案している錯体構造を活用することにより、ゲル化の特性に加え、他の分子を識別できるホスト分子として機能し得る新しい系の構築が可能である。さらに、紫外光照射による強い赤色発光も示すことから、これまでにない独創的な機能性材料の開発につながる。

3. 研究の方法

錯体形成と水素結合形成を駆動力とした全く新しいタイプのゲル化剤の創製、及び赤色発光型ゲルの機能化について明確にすることを本研究の第一の目的としている。そこで、多様な構造を持つジケトン配位子の合成も含めた以下の二項目に従って、研究を推進する。水素結合部位として、アミド基、及びウレア基を有する配位子の合成を行う。一般に、ゲル化挙動は溶媒の種類、濃度、温度等の影響を受けることが知られている。そこで、ジケトン配位子の錯体化に伴うゲル化について、種々条件検討を行う。具体的には、水素結合性の溶媒、極性溶媒、非極性溶媒等、あるいは、それらの混合溶媒を用いた場合のゲル化挙動に関する知見を得る。さらにゲル化濃度についても詳細に調べる。本研究で目標としているのは、錯体形成と水素結合ネットワーク形成の二つを駆動力としたこれまでにあまり例のない新しい概念に基づくゲル化であり、この点についても基礎的な知見を得る予定である。特に、配位子間、及び錯体間に形成される水素結合様式には、大きな関心が持たれることから、

この点に関しては詳細に調べる。仮にゲル化が困難な場合には、他のゲル化剤との混合系についても試みる。

ついで得られたゲルについての特性について明らかにする。まずは電子顕微鏡観察により、それらの繊維状構造などについての基本ゲル構造の情報を得る。ここで得られたゲルは、ユーロピウム錯体を基本構成単位としており、紫外光照射により強い赤色発光が期待できる。そこで、ゲル中での発光挙動について、溶液、固体の場合との比較検討を行う。このような特異的な強い赤色発光を示す特性と、これまで報告されている様々な機能性ゲルを組み合わせることにより、新規機能性ゲルの創出が可能であるものと思われる。このように本研究で提案しているゲルの最も特徴的な強い赤色発光に関して、総合的な知見を得る。ついで無色透明なゲルに紫外光を照射することにより、ユーロピウム起源の強い発光を示すことから、多くの材料分野での新規機能性ゲルとしての活用法を見出す。

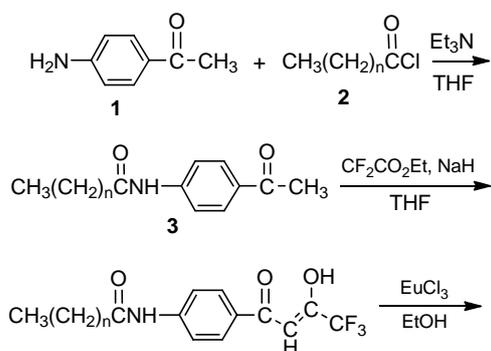
構築された錯体は芳香環で囲まれた分子内空孔を持つことがわかっている、よって溶液状態、ゲル状態における内空孔を利用した分子認識挙動、及び、それに伴うゲル特性の変化等について詳細に検討する。芳香族部位に囲まれた領域でのカチオン- π 相互作用に基づく認識を考慮して、ゲスト分子として、例えばニトロソニウムカチオンのような無機カチオン、アンモニウム塩のような有機カチオン種を用いる予定である。さらに、このように分子が内空孔に結合した際のゲル化挙動、また、形成されたゲルについても、その特性を明確にする。

錯体形成を行うジケトン部位と、水素結合可能な部位（アミド、ウレア）を併せ持つ配位子化合物の合成手法を明らかにする。さらに二本鎖型配位子、分子内に二つの錯形成部位を持つダブルデッカー型配位子を合成する。これらを用いたゲル化挙動に関し、溶媒の効果、さらにゲル化濃度の影響について詳細に調べる。錯体形成と水素結合ネットワーク形成の二つを駆動力としたこれまで例のない新しい概念に基づくゲル化であり、この点について基礎的な知見を得る。ついで得られたゲルについての特性について明らかにする。まず電子顕微鏡観察によりそれらの繊維状構造などの情報を得る。このゲルは紫外光照射により強い赤色発光が期待できる。そこで、ゲル中での発光挙動について、溶液、固体の場合との比較検討を行う。構築された錯体は分子内空孔を持つ、そこで、溶液状態、ゲル状態における、内空孔を利用した分子認識挙動を調べるとともに、それに伴うゲル特性の変化等について検討する。

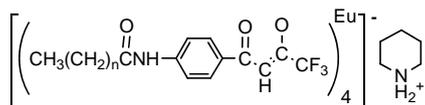
4. 研究成果

(1) 配位子とユーロピウム錯体の合成
ゲル化を誘起するためには、ゲル化剤に水

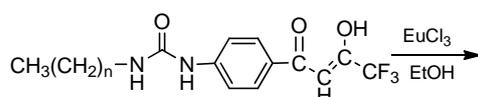
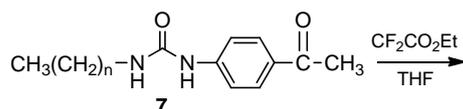
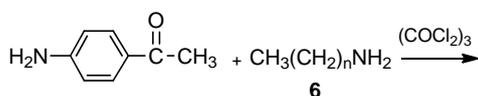
素結合部位を導入する必要がある。そこで、アミド部位とウレア部位を有する配位子の合成を下のスキームに従ってそれぞれ行った。4-アセトアミノフェノン(1)と酸クロライド(2)からアミド体(3)を得た。これとトリフルオロ酢酸エチルと反応させ、アミド配位子(4)を合成した。これを塩化ユーロピウムと錯化させ、目的とするユーロピウム錯体(5)を合成した。



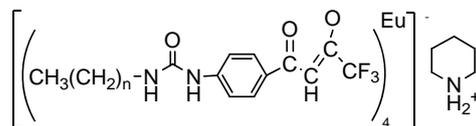
4a; n=4, 4b; n=6, 4c; n=8,
4d; n=10, 4e; n=12



5a; n=4, 5b; n=6, 5c; n=8
5d; n=10, 5e; n=12



8a; n=5, 8b; n=7, 8c; n=9, 8d; n=11



9a; n=5, 9b; n=7, 9c; n=9, 9d; n=11

一方、4-アセトアミノフェノン(1)とアミノ体(6)からウレア体(7)へと誘導し、同様にトリフルオロ酢酸エチルで処理しウレア配位子(8)を得た後、塩化ユーロピウムと錯化させることで目的とするユーロピウム錯体(9)を合成した。

(2) スペクトル特性

配位子と錯体の紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトルを測定した。4a-4eはDMSO溶液中、335nmに吸収極大を持ち、錯化することによりわずかに短波長シフトした。同様なスペクトル挙動は、8a-8d、9a-9dに対しても認められた。一方、5a-5e、9a-9dは、615nmに赤色の強い発光を示した。

(3) ゲル化挙動

各種有機溶媒に対するゲル化挙動を調べた。まず、サンプル瓶に化合物と有機溶媒を加え加熱溶解させ、室温まで冷却させた。サンプル瓶を逆さまにし、溶液が流出しない場合をゲル化が起こった(G)と判断した。また部分的にゲル化が進行した場合を部分ゲル化(PG)として分類した。結果を表1と表2にまとめた。

表1 アミド型ユーロピウム錯体のゲル化挙動

Wt%	ユーロピウム錯体				
	5a	5b	5c	5d	5e
2	I	S	S	S	S
5	I	S	S	S	S
8	I	S	PG	PG	S
10	I	G	G	G	G

I: 不溶 S: 溶解

PG: 部分ゲル化 G: ゲル化

表2 ウレア型ユーロピウム錯体のゲル化挙動

	ユーロピウム錯体			
	9a	9b	9c	9d
ヘキサン	I	I	I	I
シクロヘキサン	I	I	I	I
エタノール	S	S	S	S
クロロホルム	I	I	G(3)	G(6)
ベンゼン	I	I	G(4)	G(7)
トルエン	I	I	G(4)	G(8)
DMSO	S	S	S	S

I: 不溶 S: 溶解 G: ゲル化

錯体(5a-5e)のゲル化を多様な溶媒で試みたが、ゲル化挙動は認められなかった。しかしながら、クロロホルムとヘキサンの1:1混合溶媒中で、一部ゲル化することがわかった。アルキル鎖の短い5aは溶解しなかったが、C7以上の長さを持つ錯体(5b-5e)では、8-10wt%の濃度でゲ

ル化する。特に、10 wt %の濃度では、すべて安定なゲルが得られ、数週間、ゲル形状を維持した。興味あることに、同条件では配位子(4b-4e)は全くゲル化を示さなかった。一例として、錯体(5c)のゲルの形状と走査電顕の写真を図3に示す。

中心金属であるユーロピウムからの非常に強い赤色発光が見られるとともに、電顕写真において、幅が0.3-0.5 μmの繊維状物が観察された。

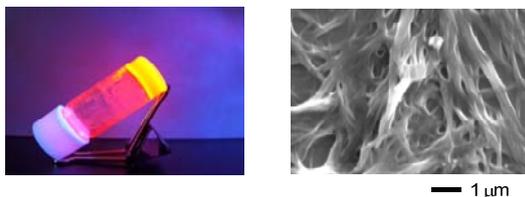


図3 5cのクロロホルム、ヘキサン(1:1)中のゲルの写真(右図:走査電顕写真)

同様な実験を、ウレア型化合物に対しても行った。錯体(9a-9d)はエタノール、DMSOに溶解したが、ヘキサン、シクロヘキサンには全く溶解しなかった。冷却によるゲル化も見られなかった。アルキル鎖の短い錯体(9a, 9b)は、使用した有機溶媒いずれもゲル化しなかった。これに対し、アルキル鎖のより長い錯体(9c, 9d)は、クロロホルム、ベンゼン、トルエンをそれぞれゲル化できることが示唆された。一例として、錯体(9c)のゲルの形状と走査電顕の写真を図4に示す。発達した長い繊維状のものが構築されている。このウレア型においても、同条件では配位子(8a-8d)は全くゲル化を示さなかった

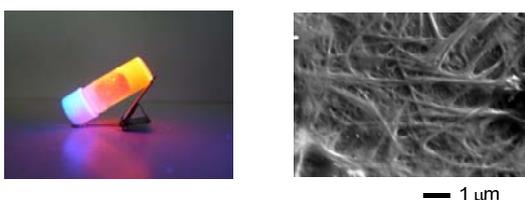


図4 9cのクロロホルム中のゲル写真(右図:走査電顕写真)

(4) 結言

β-ジケトン配位子に水素結合部位であるアミド基、あるいはウレア基を導入した化合物を合成した。このユーロピウム錯体が強い赤色発光を示すと同時に、有機溶媒のゲル化剤として機能することを見出した。特に、金属が錯化することでゲル化が誘発されることから、水素結合に加え、錯化により配位子が集まることもゲル化の要因であることがわかった。このような発光型ゲル化剤に対して、今後、機能性材料として様々なニーズが出てくるものと期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- 1) Tsuge, A.; Yakeya, D.; Sakura, K.; Moriguchi, T.; Kaneko, D.; Kanyama, T.; Kawahara, T. Araki, K. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 263-265.

査読有

〔学会発表〕(計3件)

- 1) 木登直弥、森口哲次、荒木孝司、柘植顕彦、クマリン骨格を有するゲル化剤の合成とその発光ゲル化剤としての特性に関する研究、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日~30日

- 2) 池田脩、森口哲次、荒木孝司、柘植顕彦、アミノ酸骨格を有する赤色発光型ユーロピウム錯体のゲル化挙動に関する研究、第7回有機π電子シンポジウム、2013年12月13日~14日、高崎

- 3) 池田脩、森口哲次、荒木孝司、柘植顕彦、赤色発光型ユーロピウム錯体を用いたゲル化剤の開発、日本化学会第93春季年会、2013年3月22日~25日、立命館大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柘植 顕彦 (TSUGE Akihiko)
九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 80179986

(2) 研究分担者

北村 充 (KITAMURA Mitsuru)
九州工業大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 10313199

(3) 連携研究者

森口 哲次 (MORIGUCHI Tetsuji)
九州工業大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 40243985