

令和元年5月23日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13957

研究課題名(和文)自己組織構造形成に駆動される二重らせん型配位高分子の精密合成

研究課題名(英文) Controlled synthesis of double-helical coordination polymers through self organization of ligand organic units

研究代表者

小西 克明 (Konishi, Katsuaki)

北海道大学・地球環境科学研究所・教授

研究者番号：80234798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：らせん構造は天然、人工の物質に広くみられる構造モチーフであり機能発現に必須の役割を担うことが知られている。本研究では主鎖に金を有する直鎖状の金チオラート配位高分子を用いて二重らせん構造を得ることを目指して、配位子の有機ユニットの自己組織構造形成を基軸とするアプローチを展開した。その結果、適切な配位子デザインによって、金原子間相互作用に起因する強発光性配位高分子を溶液中で効率的に得ることに成功し、二重らせん構造のような複数の高分子鎖が集合した高次構造が溶液中で形成されることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

直鎖状の金チオラート配位高分子は薬剤や発光材料との関連で関心が持たれている。本研究で配位子の有機ユニットの自己組織構造形成を基軸とするアプローチを展開したところ、ポリエチレングリコール鎖を導入して水や各種有機溶媒への親和性を向上させた種々の長鎖アルカンチオラートを用いた場合に、高分子鎖間での金原子間相互作用に由来する強い発光が観察され、二重らせん構造のような複数の高分子鎖が集合した高次構造が溶液中で形成されることを見出した。また本研究によって有機配位子の設計で直鎖配位高分子のサイズ、高次構造が制御できることを示すことが明らかにされ、今後の機能物質設計に有用な情報が得られた。

研究成果の概要(英文)：Gold(I)-thiolate coordination polymers have attracted continuing interests in relation to the applications for pharmaceuticals and their photoluminescence activities. In this research, we studied the synthesis and optical properties of soluble gold(I)-thiolate coordination polymer by using polyethylene glycol (PEG)-modified alkanethiols, and show that the superstructure formation of the polymer chains leads to the appearance of intense photoluminescence due to the interchain aurophilic interaction. When the thiol possesses a long alkyl chain between the terminal PEG and S atom, the AuSR species generated at the initial stage were photoluminescence inactive, but became photoluminescent after being annealed in water. In contrast, Such PL evolution was not observed when the alkyl spacer was swapped with shorter ones, implying the critical roles of the alkyl packing interactions in the controlled formation of superstructure held by aurophilic interactions.

研究分野：配位化学

キーワード：配位高分子 らせん構造 金 発光

1. 研究開始当初の背景

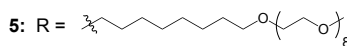
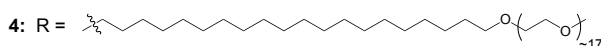
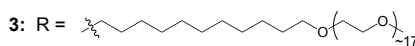
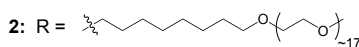
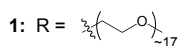
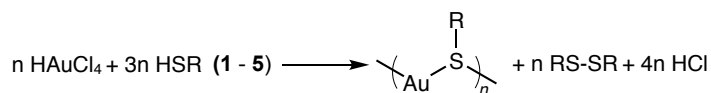
ラセン構造は DNA やタンパク質などの天然高分子の機能発現に必須の役割を担う構造モチーフであり、人工系でも数多くの炭素ベースのラセン高分子、超分子がデザインされているが、遷移金属原子を主鎖にもつ配位高分子の例はこれまでにほとんどない。Au⁺をはじめとする 11 族元素の一価イオンは二配位直線配座を好むことから、金属原子を主鎖に有する直鎖状の配位高分子を創出するための素材候補である。中でも、-Au-S-基本連鎖をもつ金チオラート化合物は塩化金酸 H₂AuCl₄ とチオールとの反応によって容易に調製することができ、これまでにいくつかの構造研究が報告されてきたが、サイクリックオリゴマー、二重リング（カテナン型）などの有限構造をもつ小分子から、二重ラセンなどの高次構造高分子まで極めて多様であり、サイズ、構造を規制する手法はほとんど確立できていない。その中で最近、配位高分子 [Au(SPh)]_n が固体結晶中で二重ラセン構造をとることが報告された (Demessence et al, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 4115)。この構造においては、二本の一本鎖ラセンが Au-Au 相互作用を主たる駆動力として集積化して二重ラセン構造を形成しており、Au-Au 相互作用に由来する強い発光を示すなど興味深い物性を示すことが知られている。しかし、この化合物は二重ラセン構造間での強い相互作用のため溶媒への溶解性が極めて低く、フィルム化などの成型加工が困難である。こうした観点から、溶媒中で孤立分散し安定に構造維持できる二重ラセン配位高分子の設計は基礎応用の両面から興味を持たれる。

2. 研究の目的

上記のような背景をふまえ、本研究では配位子上の有機ユニットの自己組織構造形成を基軸として、直鎖状の金チオラート配位高分子 ([Au(SR)]_n) の成長反応を規制することで、溶液中では例のない「二重ラセン型配位高分子」の精密合成を実現し、ラセン内での動的な Au-Au 相互作用に立脚した刺激応答材料に向けた基盤を確立することを目指した。具体的には、上述の [Au(SPh)]_n の結晶構造に関する論文の中で 2 つのラセン鎖由来の Ph 基が交互にパッキングしていることにヒントを得て、分子間力を通じた側鎖有機部位の自己組織的積層構造の形成を駆動力とした二重ラセン構造の形成を着想した。すなわち、超分子化学で培われた自己組織化原理を戦略的に活用して、-Au-S-連鎖の成長過程において 2 つのポリマー鎖の側鎖を互いにインターカレートさせて自己組織的に積層させることができれば、二重ラセンを形成しながら成長する可能性がある。本研究では、有機ユニット中に適切な自己集積部位を導入されたチオールを設計して金チオラート配位高分子種へと誘導し、その溶液中での構造と光学特性を詳細に検討した。ここでは、予想した二重ラセンが実際に形成されているかどうかを考察するとともに、発光挙動における Au-Au 相互作用の関与に関する知見の蓄積に焦点を絞り、ラセン間での動的な Au-Au 相互作用に立脚した刺激応答材料に向けた基盤を確立することを目指した。

3. 研究の方法

先に述べたように、ここでは -Au-S-連鎖が基本単位となった [Au(SR)]_n 型の配位高分子に着目した。この物質は金属ソース（多くの場合、塩化金酸 H₂AuCl₄）のチオールとの反応（右式）で得られることが古くから知られており、金属クラスター化合物の前駆体としても広く用いられているが、単純なアルキル基、アリール基を導入したチオールを用いた場合には、溶媒に不溶なポリマー種を形成してしまう。そこで本研究では、ポリエチレングリコール鎖（平均分子量 750 = 重合度 ~ 17、PEG750）を末端に導入して水や各種有機溶媒への親和性を向上させた種々のアルカンチオールを設計した。その代表例を 1-4 に示す。一連のチオールは一般的な有機合成の手法を用いて合成し、種々の溶媒中で塩化金酸と混合することによって、金チオラート配位高分子種へと誘導し、その吸収・発光特性を評価した。生成物は水をはじめ各種の



有機溶媒に高い溶解性を示し、限外ろ過膜を用いて副生物であるジスルフィド等を除去することによって単離することができた。

4. 研究成果

PEG750 鎖と硫黄原子の間に C11、C20 などの長鎖アルキル鎖を挿入したチオール (3, 4) と塩化金酸を水溶液中、室温下で反応させた後に加熱処理を行うと、600 nm 付近に発光が出現した後に時間経過とともに著しく成長し、最終的に高発光性の水溶性配位高分子種が得られることがわかった。これと関連して、 $[\text{Au}(\text{SAr})]_n$ の固体構造と発光性に関する論文では、高分子鎖が二重ラセンやラメラなどの特定の規制された高次構造を形成する場合には、Au-Au 間での *aurophilic* 相互作用に由来する発光が発現し、アモルファス構造を与えるランダムコイル状の高分子鎖は無発光であることが指摘されている。したがって、本系で観察された強い発光は、単純な Au-S-連鎖に起因するのではなく、複数の配位高分子鎖が関与した二重ラセン構造など高次の超構造に由来すると考えられる。一方、ポリエチレングリコール鎖と硫黄原子の間に短いアルキル Spacer を有するチオール (1, 2) を用いた場合には、同条件下で加熱処理した場合に全く発光が観察されず、ファンデルワールス力を初めとする分子間力に駆動されるアルキル鎖のパッキングが構造規制や発光特性の発現において重要な役割を果たしていることが明らかとなった。さらに、有機部位の構造(アルキル鎖部位の長さ、アミド基、フェニル基などの相互作用部位)の影響を引き続き調査し、発光性を示す配位高分子を得るためには、ある適切な長さのアルキル鎖が必要であること、適切な位置に相互作用部位を配する必要があることを明らかとした。また、親水性の PEG と疎水性のアルキル鎖の親疎バランスも重要なファクターである。例えば、C8-PEG17 部位を有するチオール (2) 由来の配位高分子は全く発光性を示さないが、同じアルキル鎖をもち PEG 部位が短いチオール (5) 由来の配位高分子は、4 由来のものと同程度の強い発光を示した。

続いて上述したチオール (3, 4) を用いた場合に観察された加熱処理にともなう発光成長の本質を究めるために、サイズ排除クロマトグラフィーで追跡したところ、配位高分子が形成された直後には無発光性の 10 量体程度のオリゴマーが一旦生成し、その後加熱によりオリゴマーの成長(連結)により発光性の高分子種へと転化されることが判明した。一方発光性を示さない 1, 2 由来の配位高分子については加熱処理にともなう分子量の顕著な増加は観察されず、オリゴマー程度のサイズのままであった。従って、上記のアルキル鎖パッキングによる自己組織化によって規制された高次構造の成長が誘起され、複数の配位高分子鎖が関与した超構造を与えたと思われる。

さらに、3 から得られた発光性配位高分子を単離後に動的光散乱でサイズを評価したところ、粒径は 10~20 nm と見積もられた。一方で、標準 PEG で校正されたサイズ排除クロマトグラフィーから見積もられる分子量は、動的光散乱から予想されるよりも極めて巨大であることが示唆された。そこで、得られた配位高分子のサイズ、構造に関する知見を得るために原子間力顕微鏡(AFM)による検討を行った。その結果、発光性を示す配位高分子種は、アスペクト比 1.4 程度の異方的な形状をもつ 10 nm 程度のディスクリットなコクーン様構造体が規則的に配列した特徴的な構造が確認された。興味深いことに AFM 上でのコクーン状構造体のサイズはほぼ均一であった。これらの特徴は溶液中での動的光散乱で観察された結果と良く一致したことから、溶液中でもコクーン状構造が保持されているものと考えられる。一方、発光を示さない配位高分子は、明確な構造を示さず流動性があるアモルファス的な挙動を示した。従ってポリマー鎖は特定の高次構造をとっていないと考えられる(ランダムコイル構造)。これらの結果から、発光性の配位高分子はアルキルパッキングおよび金-金間の相互作用によって特定の超構造を形成していると結論された。

以上の知見から、当初予想したように配位子上の有機基の自己組織集積構造形成を駆動力として、配位高分子鎖の成長が規制された様式で促進され、複数の高分子鎖が Au-Au 間相互作用によって保持された超構造が構築できることがわかった。残念ながら現時点では研究開始当初に予想した二重ラセン構造が形成されているかどうかまで結論づけるまでに至らなかった。しかし、疎水相互作用に駆動されるアルキルパッキングの崩壊をもたらすと考えられる有機溶媒中においても、発光強度は数ヶ月以上にわたって安定に維持されたことから、複数の高分子鎖がより集まって安定化されていると考えられ、二重ラセン構造が依然有力な高次構造候補である。また、冒頭に述べたように、金チオラート化合物は多様なサイズ、形態をとり得る。本研究成果は、配位子上の有機ユニットのデザインによって直鎖配位高分子のサイズ、高次構造が

制御できることを示すとともに、自己組織化の原理を活用することで特定の高次構造を誘起し発光性を発現できることを実験的に初めて示したものであり、今後の機能性配位高分子の設計の一助となるものと考えられる。また、本研究においては、外部刺激による構造転換（ラセンなどの特定の高次構造⇔ランダムコイル構造）を駆動力として発光のスイッチングできる系の開発も念頭においていたが、今回設計したチオラートをを用いた場合には高次構造の安定が高すぎて、構造変化を起こしにくいことがわかった。これについては、より精密な分子設計が必要であると考えられる。

5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 18 件)

- ① 村上碧、松峰陸、小野壮哉、七分勇勝、堀本訓子、石田康博、小西克明、可溶性金チオラート配位高分子の分子量と発光特性、日本化学会第 99 春季年会、2019.
- ② 村上碧、松峰陸、小野壮哉、七分勇勝、堀本訓子、石田康博、小西克明、有機配位子間の相互作用を利用した金チオラート配位高分子の構造規制、第 53 回高分子学会北海道支部研究発表会、2018.
- ③ Midori Murakami, Takeya Ono, Riku Matsumine, Noriko Horimoto, Yasuhiro Ishida Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, Synthesis and properties of one-dimensional gold(I)-thiolate coordination polymer, The 12th SPSJ International Polymer Conference, 2018.
- ④ 村上碧、松峰陸、小野壮哉、七分勇勝、堀本訓子、石田康博、小西克明、有機配位子間の相互作用に駆動される一次元金チオラート配位高分子の構造と特性制御、第 67 回高分子討論会、2018.
- ⑤ 村上碧、松峰陸、小野壮哉、七分勇勝、堀本訓子、石田康博、小西克明、可溶性金チオラート配位高分子の構造形態に依存した光学特性、2018 年光化学討論会、2018.
- ⑥ 村上碧、松峰陸、小野壮哉、七分勇勝、堀本訓子、石田康博、小西克明、一次元 Au チオラート配位高分子の超構造形成と発光特性、錯体化学会第 68 回討論会、2018.
- ⑦ 村上碧、松峰陸、小野壮哉、七分勇勝、小西克明、可溶性 Au チオラート配位高分子鎖の超構造形成と光学特性、第 30 回配位化合物の光化学討論会、2018.
- ⑧ 村上碧、松峰陸、小野壮哉、七分勇勝、堀本訓子、石田康博、小西克明、一次元 Au チオラート配位高分子の溶液中での構造と発光特性、第 67 回高分子学会年次大会、2018.
- ⑨ 村上碧、松峰陸、小野壮哉・七分勇勝、堀本訓子・石田康弘・小西克明、一次元 Au チオラート配位高分子の構造と光学特性、日本化学会第 98 回春季年会、2018
- ⑩ 村上碧、松峰陸、小野壮哉、七分勇勝、小西克明、可溶性 Au チオラート配位高分子の GPC による評価、第 52 回高分子学会北海道支部冬季研究発表会、2018.
- ⑪ 小野壮哉、松峰陸、村上碧、七分勇勝、小西克明、Au チオラート配位高分子の溶液中での配位子効果と光機能、化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会、2018.
- ⑫ 村上碧、松峰陸、小野壮哉、七分勇勝、堀本訓子、石田康弘、小西克明、Au チオラート配位高分子の溶液中での構造と光学特性、第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、2017.
- ⑬ 村上碧、松峰陸、小野壮哉、七分勇勝、堀本訓子、石田康弘、小西克明、可溶性 Au チオラート配位高分子の構造と溶液中での発光特性、錯体化学会第 67 回討論会、2017.
- ⑭ 小野壮哉、松峰陸、七分勇勝、小西克明、可溶性 Au チオラート配位高分子の光機能における配位子効果、第 66 回高分子討論会、2017.
- ⑮ 村上碧、松峰陸、小野壮哉、七分勇勝、堀本訓子、石田康弘、小西克明、Au チオラート配位高分子の溶液中での構造と発光特性、2017 年度北海道高分子若手研究会、2017
- ⑯ 小野 壮哉・松峰 陸・七分 勇勝・小西克明、可溶性 Au チオラート配位高分子の発光

特性における配位子効果、日本化学会第 97 春季年会、2017.

- ⑰ 松峰 陸、七分 勇勝、堀本 訓子、山内 祥弘、石田 康博、小西克明、可溶性 Au チオラート配位高分子の合成と構造、日本化学会第 97 春季年会、2017.
- ⑱ 小野壮哉、松峰陸、七分勇勝、小西克明、PEG 修飾された Au チオラート配位高分子の構造と発光特性における配位子効果、第 51 回高分子学会北海道支部冬季研究発表会、2017.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。