HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Construction and Crystal Size Control of Porous Coordination Polymers Composed of a Luminescent Ruthenium(II) Metalloligand [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	齋藤, 英里佳
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12778号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65413
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Erika_Saitoh_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　齋　藤　英　里　佳

学 位 論 文 題 名

Studies on Construction and Crystal Size Control of Porous Coordination Polymers
Composed of a Luminescent Ruthenium(II) Metalloligand
（Ru(II)錯体を用いた多孔性配位高分子の構築と結晶サイズ制御に関する研究）

金属有機構造体（Metal−organic frameworks : MOF）や多孔性配位高分子（porous coordination polymers : PCP）と呼ばれる化合物群は、近年構造制御に優れた多孔性材料として注目され、興味深いガス吸着特性や触媒活性などの特性を示す。特に MOF/PCP は細孔の壁と吸着質との間の相互作用に加えて標的ゲストのサイズに合わせた細孔サイズを形成することで、ゲスト分子・ゲスト濃度選択性を有する特異的な吸着挙動を発現させることが可能である。他の無機多孔性材料としては剛直な共有結合で構築された活性炭やゼオライトが挙げられるが、これらと比較して MOF/PCP は細孔構造の柔軟性と機能化による特異的な吸着の点で優れ、金属イオンや有機配位子の選択・修飾により、MOF/PCP の設計を基盤とした興味深い物理特性を引き出すことが可能である。特に Gate-open 挙動は活性炭やゼオライトなどの他の無機化合物には見られない特異的な吸着特性である。Gate-open 挙動とは、ある一定の蒸気圧になると急激に PCP/MOF がゲストを吸着するという挙動であり、比較的柔軟性のある配位結合で構築される MOF / PCP の柔軟な構造に由来して発現する性質である(Figure 1)。従って MOF/PCP はこれら二つの多孔性材料とは異なる用途での実用化が期待できる。

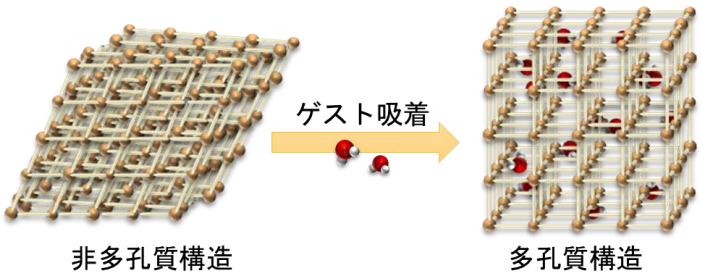

Figure 1. Gate-open 挙動の概念図

このような背景のもと、本研究では不均一系溶媒反応や分散溶液の塗布による利用のような不均一系への応用を視野に入れた、柔軟な機能性 PCP の構築を目的とした。機能性分子として光増感剤として用いられるトリスビピリジンルテニウム(II)錯体の 4,4'位をカルボキシ基に置換したトリス（ジカルボキシビピリジン）ルテニウム(II) **([4Ru])**を選択し、光機能を有する MOF/PCP の合成と共にその光物性の集積化の影響、及び光物性と吸着特性の結晶サイズのスケールダウンによる変化の検討を試みた。

本論文は 4 章から構成されている。第 1 章の序論では上記に概要を記したように、研究背景と目的を述べた。第 2 章では柔軟な機能性 PCP の構築ため、錯体配位子**[4Ru]**を酸化還元活性のないアルカリ土類金属イオンであり、原子半径と水との親和性が異なる Sr^{2+} 及び Mg^{2+} で配位高分子化することにより、構造次元性が異なる二種類の PCP を得ることに成功した(**Sr_2[4Ru]**、**Mg_2[4Ru]**)。単結晶構造解析の結果、**Mg_2[4Ru]**では層間に $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ の二次元チャネルを有する二次元シート構造、**Sr_2[4Ru]**では直径約 4Å の一次元細孔を持つ三次元格子構造であった。両 PCP とも**[4Ru]**の ^{3}MLCT 発光由来の発光性を有し、ゲストである水及びメタノール分子に対してそれぞれ **Sr_2[4Ru]**は

三段階の吸着、**Mg$_2$[4Ru]**は二段階の構造変化を伴う吸着を示し、Gate-open 挙動を示した(Figure 2)。

第 3 章では第 2 章で得られた PCP、**Mg$_2$[4Ru]**と **Sr$_2$[4Ru]**の配位モジュレーション法を用いた結晶サイズの縮小を試みた。その結果、構造を保持しまま両結晶をスケールダウンすることに成功し、それぞれ幅 1 μm 厚さ数十 nm の板状結晶の *m*-**Sr$_2$[4Ru]**と *m*-**Mg$_2$[4Ru]** が得られた。特に *m*-**Sr$_2$[4Ru]**は板状結晶が寄り集まった花形の集積構造を形成しており、その形成には合成時の配位モジュレーターの濃度ではなく Sr イオン濃度が関係していることが分った。得られた *m*-**Sr$_2$[4Ru]**と *m*-**Mg$_2$[4Ru]**はバルク結晶と同様に錯体配位子**[4Ru]**の ^{3}MLCT 発光由来の発光特性を示し、吸着特性の面でも水とメタノールの蒸気に対して応答を見せた。しかし *m*-**Sr$_2$[4Ru]**はバルク結晶で示していた特異的な多段階の吸着挙動ではなくヒステリシスが小さな一段階の吸着を示し、尚且つゲスト非存在下でも細孔構造を保持していることが示唆され、細孔構造の安定性が向上した(Figure 3)一方で *m*-**Mg$_2$[4Ru]** はバルク結晶と同様の構造変化と多段階の吸着挙動を示し、細孔構造の安定性の向上は見られなかった。以上から、PCP 結晶のスケールダウンに伴う細孔構造の安定化は、PCP 結晶の構造次元性に依存した挙動であることが示唆された。この結晶のダウンサイジングによる細孔構造の安定化が結晶構造の次元性に依存する要因としては、2013 年の kigatawa らの報告にある結晶サイズ減少による表面エンタルピーの増加が有力であると考えられる。

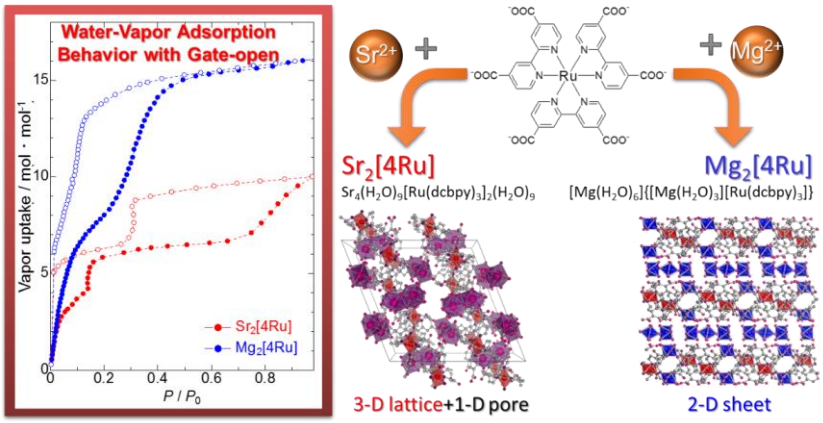

Figure 2. 多孔性配位高分子**Mg$_2$[4Ru]**と**Sr$_2$[4Ru]**の結晶構造及び水に対する吸着等温線(25℃)

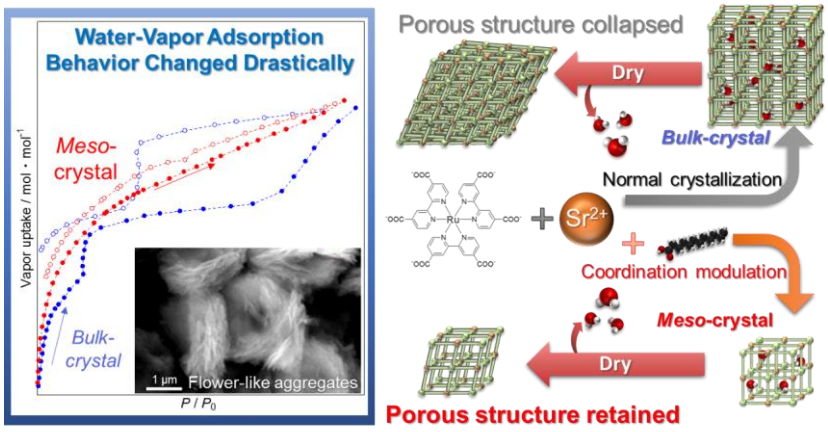

Figure 3. *m*-**Sr$_2$[4Ru]**の吸着挙動の概念図及び水に対する *m*-**Sr$_2$[4Ru]** と *Bulk*-**Sr$_2$[4Ru]**の吸着等温線(25°C)

第 4 章では本論文の総括を述べた。

以上の様に本系では、Ru 錯体を配位子とし、PCP の構築とその結晶サイズのスケールダウンを行ったが、その基本的な錯体配位子由来の光物性は維持されていた。このことから、MOF/PCP の形成は錯体分子への機能付与に対して選択肢を広げる方法であると考えられる。更に、本論文では MOF/PCP の吸着に伴うフレームワークの剛直性に対するダウンサイジング効果への結晶構造次元性への依存性を示唆した。MOF/PCP の実用化の観点から結晶サイズの縮小は、溶媒へ分散させることが可能になるため、不均一系の溶液反応及び噴霧への適応に対し有力な手段である。そのためこの挙動は MOF/PCP の実用化のためには無視できない挙動である。従って、本論文で得られた Shape memory 挙動の MOF / PCP の結晶構造次元性に関する知見は、MOF/PCP の実用化に向けた結晶サイズのスケールダウンにとって重要な情報と成り得る。