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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　齋藤 英里佳

審査担当者	主査	教授	佐田 和己
	副査	教授	加藤 昌子
	副査	教授	稲辺 保
	副査	教授	島田 敏宏
	副査	准教授	小林 厚志

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)

本論文は、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に新しい光機能性の付与をめざした研究をまとめたものである。この目的のため、光増感剤として機能することがよく知られているトリスビピリジンルテニウム (II) 錯体誘導体を用いて、配位高分子の構築を試み、錯体をつなぐカチオンに、ストロンチウムイオンおよびマグネシウムイオンを用いることで、それぞれ、三次元ポーラス構造および二次元配列をもった次元性の異なる系の構築に成功している。また、これらの結晶サイズの縮小を試み、1 ミクロン程度のメソ結晶を得ることに成功している。これらの PCP のガス吸着特性と結晶構造を連結させて研究することで、PCP のサイズに対する効果を明らかにしている。また、発光特性についても調べることで、特徴ある機能性 PCP に対する新たな知見を見出している。
本論文は 4 章から構成されている。第 1 章の序論では研究背景と目的が述べられており、第 2 章では柔軟な機能性 PCP の構築について述べられている。2,2 ’ -ビピリジン誘導体を含むルテニウム（II）錯体を配位子として、原子半径と水との親和性が異なるストロンチウムイオン、および、マグネシウムイオン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ている (Sr2[4Ru]、Mg2[4Ru])。単結晶構造解析の結果、Mg2[4Ru] では層間に [Mg(H2O)6]2+ の二次元 チャネルを有する二次元シート構造、 Sr2[4Ru] では直径約 4Å の一次元細孔を持つ三次元格子構造を見出している。両 PCP とも [4Ru] の 3MLCT 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 Sr2[4Ru] は三段階の吸着、Mg2[4Ru] は二段階の構造変化を伴う吸着を示し、Gate-open 挙動を示すことを明らかにしている。第 3 章では、第 2 章で得られた PCP を配位モジュレ ーション法を用いて結晶サイズの縮小を試みている。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 の板状結晶を得ている。特に、ストロンチウムを含むメソ結晶では、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ストロンチウムイオン濃度が関係していることを明らかにしている。発光特性および蒸気吸着特性の詳細な検討に基づき、メソ結晶の特徴を明らかにするとともに、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を見出している。第 4 章では本論文の総括がなされている。
本論文の研究成果は、光機能性配位高分子の構築に対して基礎的な知見を与えるものであり、今後の設計と機能化において有用な指針となるものとして評価できる。
よって、著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。