



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Luminescent Lanthanide Coordination Polymers with Amide-based Linker Ligands [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	林, 穰
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16384号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95460
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	HAYASHI_Joe_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 林 穰

学 位 論 文 題 名

Study on Luminescent Lanthanide Coordination Polymers with Amide-based Linker Ligands
(アミド誘導体を架橋配位子とする発光性希土類配位高分子に関する研究)

希土類錯体は長寿命かつ半値幅の狭い発光を示すことから、バイオイメージングやディスプレイのための発光材料のための応用材料として注目されている。この特徴的な発光特性は希土類元素における 4f 軌道間の電子遷移に起因する。特に、希土類錯体を有機分子で連結した希土類配位高分子は有機分子の分子設計や希土類イオンとの組み合わせに応じて、結晶やアモルファスなどのさまざまな材料を作製することができる。この幅広い構造設計性と希土類由来の発光特性を併せ持つことから、希土類配位高分子は魅力的な分子集積材料といえる。この機能特性および発光特性は主に有機分子の骨格や配位高分子の立体および電子構造によって決定される。これらの構造制御は新たな発光機能材料の創出において重要である。

本研究では新たな発光機能材料の分子設計指針として、連結部分の有機分子（架橋配位子）の共通指針にアミド誘導体に着目した。アミド結合間で形成される水素結合は温度や圧力などの環境変化によって可逆的な結合や解離を引き起こす非共有結合の一種であり、水素結合を利用した分子材料は刺激応答材料や自己修復機能などの機能材料への応用が期待できる。さらに、アミドの C-N 結合が持つ部分二重結合性は特異的な立体特性を発現するため、アミド結合の分子材料への導入は新規機能性材料の開発手法として注目されている。アミド誘導体を基盤とした希土類配位高分子を設計・合成し、材料特性および発光特性を評価した。

第一章では、希土類錯体の物理化学的な性質および発光原理を記述した。本研究の目的を述べ、本学位論文の概要についてまとめた。

第二章では、ユウロピウム (Eu(III)) 配位高分子における架橋配位子の構造変化が構造特性および発光特性に及ぼす影響を検討した。架橋配位子の分子構造の設計指針として、芳香族ジアミド誘導体を基本骨格に持つホスフィンオキシドを検討した。Eu(III) 配位高分子の構造および光学特性を系統的に評価した。

第三章では、第二章で報告した Eu(III) 配位高分子のホスフィンオキシド配位子の剛直性を変化させることで、新規な発光機能性材料の創成を目指した。架橋配位子としてアルキルジアミドを有する二座のホスフィンオキシド配位子 (N,N'-(ethane-1,2-diyl)bis(4-(diphenylphosphoryl)benzamide)) を用いた。また、アミド基が構造特性および発光特性に及ぼす影響を検討するため、直鎖アルキル基を有する架橋配位子 (1,6-bis(diphenylphosphoryl)hexane)) を比較分子として用意した。示差走査熱量測定を行い、アルキルジアミドを有する Eu(III) 配位高分子は熱による相転移挙動を有することを明らかにした。目視および走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた表面観察を行った結果、アルキルジアミドを有する Eu(III) 配位高分子は加熱処理により透明化することが確認された。また、IR スペクトル測定により、Eu(III) 配位高分子はアミド基間の水素結合が形成されていることが示された。Eu(III) イオン周りの配位幾何学構造は加熱処理前後で変化しないことが発光スペクトル測定により確かめられた。一方で、直鎖アルキル基を有する比較分子は熱による相転移挙動を示さなかった。以上の結果より、アミド基間で形成される水素結合ネットワークが加熱処理により組み変わることで Eu(III) 配位高分子の透明化を発現するために重要であることを明らかにした。

第四章では、アミド基の立体特性を生かした高秩序な集積構造の構築により、ガス吸着能を有する希土類配位高分子の合成を行った。ガス吸着能を発現させるための集積構造として、空隙を有するらせん構造を検討した。らせん構造の構築を実現するために、アミドを有する二座のホスフィンオキシド配位子 (4-(diphenylphosphoryl)-N-(4-(diphenylphosphoryl)phenyl)benzamide) を架橋配位子として用いた。単結晶構造解析の結果、合成した配位高分子は三つのジケトナト配位子と二つのホスフィンオキシド配位子からなる八配位構造を形成していることが明らかになった。さらに、合成した希土類配位高分子は三本のらせん状に巻き上がったポリマー鎖による円柱構造を形成し、円柱中心に空隙を有していることが確認された。この空隙表面はジケトナト配位子 (hfa) のフッ素原子に覆われ

ていることがわかった。また、粉末 X 線回析測定により、この特徴的な円柱構造は希土類の元素種に依存しないことが示された。円柱中心の空隙への N_2 および CO_2 ガス吸着特性を評価した結果、 CO_2 ガス分子に対して特異的な吸着挙動を示した。さらに、ユウロピウム (Eu(III)) とテルビウム (Tb(III)) 混合配位高分子を合成し、 N_2 および CO_2 ガス雰囲気下における発光スペクトル測定を行い、Eu と Tb の発光強度比を算出した。その結果、二種のガス雰囲気下での発光強度比が変化していることを確認した。このガス吸着挙動が発光強度比へ与える影響を評価するために、同一の架橋配位子から構成されるガドリニウム (Gd(III)) 配位高分子の発光寿命測定を行った。その結果、ジケトナト配位子由来の発光寿命に差異が生じたことから、この差分は CO_2 ガス分子と空隙表面のフッ素原子との分子間相互作用がジケトナト配位子の最低三重項励起状態の電子構造を変化させたことに由来するものであると帰属した。

最後に第五章では、本論文の総括を行った。