



Title	Studies on phase/structure transformable copper coordination polymers using bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Zheng, Xin
Citation	北海道大学. 博士(環境科学) 甲第14193号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/79697
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Xin_Zheng_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士 (環境科学)

氏名 Zheng Xin

審査委員	主査	教授	野呂 真一郎
	副査	教授	中村 貴義
	副査	教授	神谷 裕一
	副査	准教授	加藤 優

学位論文題名

Studies on phase/structure transformable copper coordination polymers using
bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion

(ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドアニオンを用いた相転移あるいは構造変化
できる銅配位高分子に関する研究)

相転移あるいは構造変化は、優れた機能を発現させるための鍵現象として多様な分野で利用されている。配位高分子は高い構造設計性と構造柔軟性をもつことから、相転移あるいは構造変化を示す物質として注目を集めている。このような現象を配位高分子上で狙って発現させることができれば材料科学の更なる発展が期待できるが、現状有効な設計指針は存在せず偶然に頼っている。本学位論文では、相転移あるいは構造変化の発現に有効な設計指針としてバルキーな含フッ素アニオンの使用を提案し、そのようなアニオンの一つであるビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドアニオン (以下、 NTf_2 アニオンと省略) を含む配位高分子の合成とその相転移および構造変化特性について研究が行われた。

まず、zheng氏は構造変化しながら二酸化炭素を吸脱着できる配位高分子単結晶を用いて、 NTf_2 アニオンと二酸化炭素との相互作用の詳細を調べた。吸着二酸化炭素は NTf_2 アニオンのフッ素原子および酸素原子と静電相互作用および分散力を介して相互作用していることを明らかにした。 NTf_2 アニオンを含むイオン液体は二酸化炭素分離材料として注目されているが、その吸着状態については意見が分かれていた。本結果は、イオン液体ベースの二酸化炭素分離材料の開発に重要な知見を与えるものである。また、金属イオンに配位可能なゲスト分子の吸脱着に伴うバルクおよびマイクロ構造変化を利用することにより、同配位高分子の二酸化炭素吸着開始圧が低圧側にシフトすることを見出したことは、二酸化炭素吸着材料の高性能化において重要な知見であると認められる。

次に、zheng氏は多様な相転移を示す NTf_2 アニオン含有配位高分子に関する研究を行った。この配位高分子は三次元骨格を有しており、低温領域では NTf_2 アニオンおよび有機配位子の協同的な構造変化を伴う可逆的な結晶-結晶相転移を示す一方で、高温領域では配位高分子としては珍しい不可逆的な結晶-液体相転移および可逆的なガラス-液体相転移を示した。特筆すべき点は、これまで報告されている三次元配位高分子のなかで最も融点が低いこと、結晶をガラス化することで NTf_2 アニオン伝導度が約一桁上昇したこと、である。本発見によ

り、配位高分子のガラス材料への応用展開が加速することが強く期待される。

さらに、zheng氏はより大きな構造変化を示す配位高分子を合成することにも成功した。金属イオン配位フリーなNTf₂アニオンおよび金属イオンに配位したジメチルスルホキシドゲストを含む二次元配位高分子からゲスト分子を除去すると、NTf₂アニオンの金属イオンへの配位と同時に、有機配位子と金属イオンの結合の開裂と再形成を伴う二次元から一次元への高分子構造変化が引き起こされることが分かった。前者の配位高分子も含めて、これまで報告された配位高分子は高分子構造の次元性が変化しないものが大多数であったが、本成果によりこれまでよりも大きな構造変化を利用できることが実証されたことは注目に値する。

以上、本学位論文はバルキーな含フッ素アニオンであるNTf₂アニオンが高確率で相転移あるいは構造変化を引き出すために有効であることを実証した。また提案された方法は、本学位論文で扱われた以外のバルキーな含フッ素アニオンに対しても適用可能であり、今後の多分野での応用展開が大いに期待される。審査委員一同は、これらの研究を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程におけるこれまでの研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判断した。