

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	Jing Yao
論文題目	Studies on Multi-Dimensional and Consecutive Structural Transformations Based on Coordination Polymers (配位高分子を基盤とした多次元ならびに逐次構造変換に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>Dimensionality of atomic or molecular arrangements through chemical bonds plays a crucial role in determining the electronic properties of solids. Thus, dimensional structural transformation has a potential to control a wide range of chemical and physical properties. Coordination polymers (CPs), which are built by coordinative self-assembly of metal ions or nodes and multidentate organic ligands, have diverse supramolecular architectures with 1D, 2D, or 3D skeletons. They are a promising platform for investigating the dimensional transformation because of the inclusion of weak coordination bonds. Although considerable studies related to dimensional transformations have so far been reported in CPs, the reversible multi-dimensional transformation and the consecutive structural transformation under a constant condition have not been realized. In this thesis, a multi-dimensional transformation system is established based on CPs composed of Cu(II) ions with an <math>S = 1/2</math> spin and bidentate terephthalate (BDC<sup>2-</sup>) ligands, because the electronic state of Cu(II)-based compounds are markedly sensitive to the dimensionality and the BDC ligand has an ability to form diverse coordination manners. A reversible 1D/2D/3D dimensional transformation is realized in the Cu-BDC system through removal or exchange of the solvent molecules. In addition, the author finds a unique 2D-to-2D structural transformation during the investigation of the 2D-to-1D transformation. Furthermore, two kinds of consecutive structural transformations are achieved by changing the temperature. This thesis aims to control the chemical and physical properties through the multi-dimensional structural transformations.</p> <p><b>Chapter 2. Reversible One- to Two- to Three-Dimensional Transformation in CP</b></p> <p>The author realizes a reversible transformation between 1D, 2D, and 3D for the first time in CPs comprising Cu(II) ions and BDC ligands. 1D uniform chains in [Cu(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<math>\cdot</math>H<sub>2</sub>O (<b>1D</b>) are reversibly transformed into 2D layers with the construction of Cu(II) dinuclear paddlewheel units in Cu(BDC)(DMF) (<b>2D</b>; DMF: <i>N,N</i>-dimethylformamide), which is driven by the solvent exchange between DMF and water. 2D/3D reversible transformation between <b>2D</b> and 3D framework structured Cu(BDC) (<b>3D</b>) is achieved by removing/rebinding DMF molecules apically coordinated to the paddlewheels. These dimensional transformations result in the significant change in chemical and physical properties such as gas sorption and magnetism. Although the N<sub>2</sub> uptake in open-framework <b>1D</b> and <b>2D</b> is insignificant, pronounced absorption is observed for framework structured <b>3D</b>. Drastic difference in magnetic behavior between <b>1D</b> and <b>2D</b> is consistent with their coordination structures; namely, uniform 1D chains of Cu(II) in <b>1D</b>, whereas 2D sheets based on Cu(II)-paddlewheel dimers in <b>2D</b>. Ferromagnetic behavior observed in air-</p>			

exposed **3D** is attributed to the 3D structure formed by the interlayer connection of 2D sheets of **2D**.

### **Chapter 3. Drastic Structural Transformation in Two-Dimensional Assemblies in CP**

The author demonstrates a 2D-to-2D structural transformation accompanying bond rearrangement and coordination environment change in the Cu-BDC system for the first time. When immersed in water, a free-standing membrane of **2D** transformed into layered structured  $\text{Cu}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$  (**2D'**), which is observed as an intermediated phase in the foregoing 2D-to-1D transformation, while maintaining its highly oriented layered structure. In the 2D sheet, paddlewheel-type Cu(II) dimers coordinated with four bidentate BDC ligands in a square-planar array in **2D** are released to form uniform aqua-bridged Cu(II) chains, which are cross-linked with each other by unidentate BDC ligands, in **2D'**. The facile approach to implement the 2D-to-2D transformation accompanied by bond rearrangement, which is characteristic of CPs, causes a significant change in the in-plane electronic and protonic behavior, as evidenced by in situ magnetic susceptibility and proton conductivity measurements. The activation energy of the transformation is determined based on the time-course magnetic susceptibility at different temperatures, which allows to evolve an energy diagram in support of the theoretical calculations.

### **Chapter 4. Temperature-Controlled Consecutive Transformations with Multi-Dimensionality in CP**

The author finds two kinds of consecutive transformations when stirring **2D** in water at different temperatures; one being the above-mentioned transformation to **1D** through metastable **2D'** at room temperature to ca. 40 °C and the another being the transformation to framework structured  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$  (**3D'**), which is formed by linking the Cu(OH) layers with BDC ligands, through the same intermediate phase **2D'** at temperatures above ca. 60 °C. The kinetics of the consecutive transformations were discussed based on in situ synchrotron X-ray diffraction and Raman scattering measurements. Based on the results, the author proposed an energy diagram in the unprecedented transformation system.

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、Cu(II)とテレフタル酸陰イオン(BDC<sup>2-</sup>)から成る配位高分子(CP)を対象に、前例のない次元間可逆構造変換や温度依存逐次構造変換を見出し、Cu(II)の配位構造や配列次元性に起因したプロトン並びに電子物性変化を実現している。

まず申請者は、パドルホイール型Cu<sub>2</sub>ユニットが二座配位子BDCで架橋された二次元CP Cu(BDC)(DMF) (DMF: *N,N*-ジメチルホルムアミド; 以下**2D**)を室温水中で攪拌することにより、Cu(II)が一次元的に配列した[Cu(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O(以下**1D**)に構造変換することを見出している。一方で、**2D**を減圧下で加熱することにより、上記Cu<sub>2</sub>ユニットが層間結合した三次元CP Cu(BDC)(以下**3D**)に構造変換し、DMF中での加熱攪拌により**2D**に可逆的に戻ることも確認している。各次元性に対応した磁性やガス吸着特性変化の観測にも成功しており、本研究は前例のない一次元から三次元にわたる可逆構造変換の実現という点において非常に意義深い成果である。

続いて申請者は、粉末X線回折パターンの時間依存性を詳細に検討することにより、上記**2D-1D**変換過程における中間相の存在を明らかにし、これが二次元構造を有するCu(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(以下**2D'**)であることを突き止めた。さらに、厚さ約1.5 nmの**2D**ナノシートを用いて作製した高配向性メンブランを室温水に浸漬させることにより、この準安定中間相**2D'**を単離することに成功した。この**2D-2D'**変換過程で形成された無限水素結合ネットワークがin-planeプロトン伝導度を、またCu<sub>2</sub>ユニットの解離がin-plane静磁化率の向上をもたらすことも見出した。従来の二次元物質における物性制御は主に層間エンジニアリングに依っていたが、本成果で実現した層内構造変換による物性制御は、当該分野の進展に重要な指針を与えるものである。さらに、この静磁化率の経時変化を様々な温度で調査することにより、同変換過程の速度論的考察を展開し、理論計算との併用によりエネルギー相図を描出している。

上記の成果から、報告例のないCPにおける逐次構造変換の詳細を明らかにしているが、申請者は、**2D**水溶液を約50℃以上で加熱すると、二次元[Cu(OH)]<sub>∞</sub>層がBDCで架橋された三次元CP Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>BDC(以下**3D'**)が生成することを見出している。この変換過程においても**1D'**が中間相として出現しており、本CP系においては**2D**を出発点として外場(温度)の違いにより異なる2種類の逐次構造変換を示すことを明らかにしている。

以上により、申請者は配位高分子を研究舞台として、配位構造制御に基軸を置いた多彩な次元間構造変換、二次元層内構造変換、逐次構造変換、さらにはCu(II)周りの配位環境や配列次元性に起因した化学的・物理的性質の変調を実現している。これらの成果は、配位高分子を用いた物質化学の分野において、外場印加による諸物性制御に関する新たな設計指針を提唱するものである。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。また、令和5年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降