

氏 名 Huang, Ning (黄 宁)

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1781 号

学位授与の日付 平成27年9月28日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Design and Functions of Porous Organic Polymers

論文審査委員 主 査 教授 山本 浩史
准教授 江 東林
准教授 中村 敏和
准教授 榎山 儀恵
教授 関 修平 京都大学大学院

論文内容の要旨
Summary of thesis contents

Covalent organic frameworks (COFs) and conjugated microporous polymers (CMPs) are two new classes of porous polymers that allow the integration of organic units with atomic precision into long-range-ordered two and three-dimensional structures. From a synthetic point of view, COFs and CMPs are intriguing scaffolds since they allow a new degree of control of porosity, composition and component positions. However, the construction of COFs and CMPs to date has been limited to certain monomers, and the lack of suitable protocols utilizing other units has impeded further advances in this emerging field. To advance this emerging field it is important to extend the limited number of synthetic protocols and monomer units available and explore the advanced application for these two kinds of materials. From this point of view, in this context, I explored the possibility of constructing functional COFs and CMPs with novel π systems and new protocol.

Carbon dioxide has been considered as the primary anthropogenic greenhouse gas accumulated by the human activities, which is responsible for global warming and climate change. The level of CO₂ in the atmosphere is increasing everyday through the combustion of fossil fuels and wastes, and also via several chemical reactions used in the industrial processes. Thus, in order to decrease the CO₂ level in atmosphere, its removal from flue-gas streams via adsorption or sequestration is very important. Although, commercial carbon dioxide capture systems are known but their capture quantity/capacity is much smaller than that of the demand. Hence, research on the design and synthesis of high CO₂ adsorbent material for carbon capture and sequestration (CCS) is an emerging and first growing area of research.

In Chapter 1, we developed a strategy for converting a conventional 2D COF into an outstanding CO₂ capture scaffold through channel-wall functionalization. The high-throughput ring opening reaction is useful for creating carboxylic-acid-functionalized channel walls while retaining the layered and open porous structure. Given the rather limited room for increasing the porosity of 2D COFs, together with the availability of a broad diversity of different functional groups, we anticipate that the present channel-wall engineering strategy will be critical to exploring 2D COFs for high-performance gas storage and separation.

In Chapter 2, COFs with highly functionalized pore wall structures are difficult to obtain via direct poly-condensation reactions. The systematic pore surface engineering of COFs enables the tailor-made covalent docking of a variety of different functional groups with controlled loading contents to the pore walls. The surface engineering of the pore walls profoundly affects the surface area, pore size, pore volume, and pore environment. As demonstrated for CO₂ adsorption, pore surface engineering is a high throughput and efficient method for achieving both enhanced adsorption capacities and improved separation capabilities. Notably, this approach is not limited to the present COF and is widely applicable to many other previously reported COFs. We envisage that pore surface engineering might be a general strategy for screening for COF

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

materials that satisfy the multiple requirements of CO₂ capture in industrial level flow-gas applications.

In Chapter 3, we have developed the techniques for producing surface-exposed yet stable metal nanoparticles by locking them within a dual-module mesoporous and microporous three-dimensional π -network. The palladium nanoparticles exhibit inherently superior activity in the heterogeneous catalysis of different types of carbon-carbon bond formation reactions. Unreactive aryl chlorides are efficiently catalysed in Suzuki, Sonogashira and Stille coupling reactions in neat water under mild conditions. This novel class of heterogeneous catalysts, unlike previous examples thus far reported, combines activity, stability, reusability, versatility and environmental compatibility; these advantages offer a plausible solution to long-standing challenges for real applications in the field of heterogeneous catalyst. Therefore, these advancements open new perspectives in the design of heterogeneous catalysts for the sustainable production of fuels and chemicals. The present technique is applicable to producing various surface-exposed metal nanoparticles; utilization of this technique may disclose inherent functions and applications of other nanoparticles.

In Chapter 4, we have developed an electrochemical approach for the controlled synthesis of thin films of conjugated microporous polymers. The thickness of the CMP films can be synthetically controlled, and the films can be obtained on substrates or as freestanding films. The films are unique in that they are porous, possess extended π conjugation, allow exciton delocalization over the skeletons, and enable high-rate electron transfer. Because of these features, we developed the CMP films as versatile platforms for chemo- and biosensing. The CMP sensors feature excellent selectivity, rapid response, and high sensitivity, discriminate electron-rich and electron-poor arenes through fluorescence on/off sensing, and selectively detect oxidative ions by redox-induced fluorescence quenching. The films function as label-free sensors for the highly sensitive detection of biologically important dopamine and HOCl species. Given the structural diversity and flexibility of CMPs, we anticipate the emergence of an exciting field in designing CMP films, which would significantly expand the potential of CMPs for applications.

Summary of the results of the doctoral thesis screening

本論文では、新奇な多孔性有機高分子の開拓を目指して、骨格の分子設計および制御をベースに新しい多孔性有機高分子の合成を行い、特異な機能の開拓に成功した。

第一章は2次元高分子および共役多孔性高分子に関して、分子設計原理をはじめ、これまでの合成反応、ガス貯蔵、触媒作用、光電子機能について記述してある。第二章はイミン結合で連結した2次元高分子を合成し、1次元チャンネル表面を化学修飾する手法の開拓について記述している。チャンネル表面に導入する官能基の種類およびその量を制御することで様々な2次元高分子を合成し、CO₂吸着能を検討した。その結果、官能基修飾でCO₂吸着能が著しく向上し、常温常圧下での吸着量が20 wt%という高い容量を達成した。さらに、カルボン酸やアミン類を導入した2次元高分子では、選択性の向上を見いだした。火力発電所などの排気ガス (CO₂ 15 wt%; N₂ 85 wt%) を用いたシミュレーションでは、CO₂/N₂選択性が300にも達した。これらの2次元高分子は容易にCO₂を放出し、省エネルギーで繰り返し再利用できる特徴を持ち合わせる。これらの結果、2次元高分子はCO₂吸蔵・分離能を有する優れた多孔物質であることを初めて実証した。第三章は有機多孔性高分子の多孔構造を設計し、金属ナノ粒子の構造制御および機能開拓について記述している。有機メソ多孔高分子を合成し、パラジウムナノ粒子を多孔に内蔵させる手法を開拓した。多孔に内蔵されたパラジウム粒子はサイズが約2ナノメートルのパラジウム(0)の結晶であることを突き止めた。ナノ粒子は多孔骨格により隔離され、表面が露出されているため、粒子の界面特性を最大限に引き出すことができる構造となっている。実際、種々の炭素-炭素結合反応を用いて、その触媒機能を検討した。その結果、鈴木-宮浦反応や菌頭-萩原反応、Stille反応に対して、水を溶媒とする反応システムにおいてアリアルクロライドを活性化し、クロスカップリング反応を収率よく触媒した。これらの触媒は簡便に回収でき、触媒活性を保ったまま再利用することができる。すなわち、有機多孔高分子に隔離された金属ナノ粒子は高反応性・高選択性・再利用を兼備する優れた触媒であることを見いだした。第四章は有機多孔高分子の薄膜を合成する手法を開拓し、その蛍光およびセンシング機能について記述している。これまでに有機多孔高分子は不溶の固体として液相で合成されており、膜形成など加工性を持たせることが困難な課題であった。これに対して、本論文では電解重合を制御して行えるモノマーを設計し、固液界面における重合により多孔性有機高分子薄膜の作製手法を開拓した。得られた π 電子系多孔薄膜は高い蛍光発光能を有し、効率的な光誘起電子移動を引き起こして、多孔に取り込まれたゲスト分子に対して優れた蛍光センシング能を示した。第五章は全体まとめと展望について記述している。

以上のように、本論文では、新奇な多孔性有機高分子の開拓を目指して、多孔性 π 電子系骨格を用いた蛍光センシング機能、金属ナノ微粒子の空間的孤立による触媒機能などを見いだした。特に、多孔環境を制御してつくる手法を開拓し、種々の官能基を設計通りに導入することを可能にし、高容量かつ選択的

(別紙様式 3)
(Separate Form 3)

に CO₂ を吸蔵する多孔有機高分子の開拓に成功した。様々な有機多孔分子の合成とその機能開拓を通じて、分子科学を開拓する上で重要なベースとなりえる新しい有機物質群を創出したことで、国際的にも高い水準の研究であると判定できる。以上の理由により、審査委員会は出願論文が博士（理学）の授与に値すると全員一致で判断した。