

氏 名 高 佳

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1816 号

学位授与の日付 平成28年3月24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 Studies on Crystalline Structures of Two-dimensional  
Covalent Organic Frameworks

論文審査委員 主 査 教授 平本 昌宏  
准教授 鈴木 敏泰  
准教授 正岡 重行  
准教授 榎山 儀恵  
教授 古荘 義雄 滋賀医科大学  
教授 江 東林  
北陸先端科学技術大学院大学

論文内容の要旨  
Summary of thesis contents

Two-dimensional covalent organic frameworks (2D COFs) are a class of lightweight porous materials that combine both the long-range periodic feature of molecular crystals and the extended conjugation skeleton as in conjugated polymers. The typical 2D COFs consist of light elements such as boron, oxygen, silicon, nitrogen, carbon and hydrogen atoms and hence present amazing features such as high surface areas, excellent thermal stability, and low densities. Up to now, 2D COFs have attracted interest for diverse applications such as chemical separations, gas storages, catalysis, optoelectronic devices and energy storage. Despite these desirable features, 2D COFs remain far from fulfilling their potential because they are typically present as microcrystalline powders, which are hardly to be utilized in practical applications. The limited comprehension on the structure and properties of COFs impedes the progress on improving COF crystallinity and developing new type of COF linkages.

This thesis is composed of experimental studies, computational simulations and theoretical analysis on 2D COFs. The significance of such work lies in the insights that it systematic development of a hierarchical multiscale model for elucidating the crystalline structure of 2D COFs. This theoretical model of 2D COFs managed to provide a convincing success for illustrating a series of experimental phenomena that cannot be explained by the existing model. The polarizing optical microscopy (POM) was first introduced into the research of crystalline structure of 2D COFs and resulted in some crucial evidence to support that 2D COFs has a potential to achieve high crystallinity. These results substantially enlarge our understanding on the intrinsic properties of 2D COFs.

This thesis consists of five chapters.

In Chapter 1, the history and principles of two-dimensional covalent organic frameworks are described.

In Chapter 2, the influences of guest molecules on crystalline structures of 2D COFs are described. Two-dimension covalent organic frameworks are a class of crystalline porous materials with highly-ordered one-dimensional open channels and exquisite structural symmetries. In experiment, powder X-ray diffraction (PXRD) technique is the most important method for determining the crystalline structures of 2D-COFs. In this part, the author demonstrated a host-guest effect between the guest molecules and the channels of 2D COFs can exert an evident influence on experimental PXRD

(別紙様式 2)  
(Separate Form 2)

spectra of COFs. This result explains the stacking behavior of COF-1 and implies a possible way to the elucidation of unambiguous structures of 2D COFs.

In Chapter 3, the possibility of twisted stacking phenomenon in 2D COFs is discussed. The crystalline structures of 2D COFs are composed by  $\pi$ - $\pi$  stacking of layers, which are not connected by covalent bonds, but joint together mainly by London dispersion interactions. Hence, the turbostratic stacking may occur during the formation of 2D COFs and then results in defects in crystalline structures. This kind of defects is generally considered as the lateral offset between adjacent layers. In this part, the author introduced a concept of relative rotation to describe the turbostratic structure and gave out a universal mathematics modeling method for hexagonal and tetragonal crystal systems. By analyzing the twisted stacking models in different rotation angles, the author confirmed that the twisted stacking phenomenon has a probability to give rise to Moiré patterns in TEM image, which has been observed in experiment. The existence of twisted stacking phenomenon in 2D COFs can also be verified with the asymmetric broadening of the PXRD peaks and the abnormal pore size distribution in BET analysis, which cannot be explained by current theory.

In Chapter 4, the curvature structures of 2D COFs and the proposed mechanism are described. 2D COFs have been considered to consist of planar sheets that align in parallel. Considering the underlying diversity of macroscopic shapes, such as belt, spheres, and rods, found in 2D COF samples, it seems that a variety of different factors may involve in the control of the object morphology during the formation of final products. In this part, the author first observed that an imine-linked COF with triphenylbenzene vertices and phenyl walls (TPB-DMTP-COF) formed unique spherical nanoparticles, as evidenced by high-resolution TEM measurements. These spherical particles consist of multiple curved COFs layers with a hollow central space. The author presented a curvature model to elucidate the origin of these hollow spherical particles. Several representative curvature structures were modeled and optimized with molecular simulation. By utilizing SEM, TEM, and polarizing microscope techniques, the author further verified the existence of spherical particles with sizes ranging from nanometer scale to microscopic scale and a new paralleled crystallization mechanism was established, which may complement the formation mechanism of 2D COF.

In Chapter 5, the conclusion of this thesis is described.

Summary of the results of the doctoral thesis screening

本論文は共有結合性有機骨格構造体(COF)に対して、1次元チャンネルにおけるゲスト分子の取入れ、2次元シートの回転による積層構造の形成および球晶構造の発現を中心に、構造同定とシミュレーションの両面から検討し、特異な構造形成における種々の新しい可能性を探求した。

第一章は、共有結合性有機骨格構造体に関して、分子設計原理をはじめ、構造解析および機能発現について述べ、特にこれまでの構造解析における問題点をあげて、本論文の主な目標について記述している。第二章は、共有結合性有機骨格構造の代表的な例であるCOF-1をターゲットに、そのX線構造解析パターンおよび2次元シートの配列構造を統括的に考案した結果について記述している。これまでにCOF-1はstaggered ABタイプの積層構造、すなわち、隣同士の層がずらして互いに細孔を被せるように配列していると報告されていた。これに対して、eclipsed AAモードでスタックしたCOF-1を用いて、その1次元チャンネルにゲスト分子としてトリメチルベンゼンを包接させ、そのX線構造解析パターンのシミュレーションを検討した。その結果、トリメチルベンゼンの存在下、COF-1のX線構造解析パターンはゲスト分子なし状態でのeclipsed AAモードとは著しく異なることを見いだした。さらに、ゲスト分子の量を系統的に変化させ、それに伴ったX線構造解析パターンの変化を検討した。その結果、1次元細孔にゲスト分子が満たした状態で、得られたX線構造解析パターンは報告されたstaggered ABタイプのパターンと一致した。これらの結果、COF-1はこれまでに報告されたstaggered ABタイプの積層構造ではなく、ゲスト分子が充填したeclipsed AAタイプの積層構造であることを明らかにした。第三章は、共有結合性有機骨格構造体の配列構造を中心に、2次元シートが回転して重ねて構造体を構築することについて記述している。具体的には、ヘキサゴナルのトポロジーを有するCOFをターゲットにし、回転して積層させ、シミュレーションを用いてX線構造解析パターンを検討した。さらに、回転角を系統的に変化させ、そのX線構造解析パターンの変化を検討した。その結果、2次元シートの回転によって $P-62c$ 、 $P6/mcc$ および $CCCm$ という三つの構造体をつくるができ、いずれの場合もこれまでに提唱されたeclipsed AAあるいはslipped AAタイプの積層構造と似たようなX線構造解析パターンを与えることを明らかにした。第四章は、共有結合性有機骨格構造体から球晶構造の形成について記述している。電子顕微鏡を用いて検討したところ、共有結合性有機骨格構造体は球状構造を形成していることを見いだした。偏光顕微鏡を用いて検討したところ、色が付いたX字型模様が観察された。これらの結果は、共有結合性有機骨格構造体は球晶を形成していることを示唆している。さらに、球晶構造を形成するためのモデルとメカニズムについて考案している。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、本論文は様々な側面から共有結合性有機骨格構造体の結晶構造形成について種々の新しい可能性を考案している。特に、1次元チャンネルにおけるゲスト分子の影響や回転積層、球晶構造の発現は、いずれも初めて見い

(別紙様式 3)

(Separate Form 3)

だしたものである。分子科学を開拓する上で重要なベースとなりえる共有結合性有機骨格構造体に対して、新しい構造形成を見いだしたことで、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。