

氏 名 Wang Ping

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1961 号

学位授与の日付 平成29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 Synthesis of Covalent Organic Frameworks for
Molecular Adsorption and Separation

論文審査委員 主 査 教授 岡本 裕巳
教授 青野 重利
准教授 中村 敏和
准教授 榎山 儀恵
教授 古庄 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

Summary (Abstract) of doctoral thesis contents

Covalent organic frameworks (COFs) have emerged as a tailor-made platform for designing layered two-dimensional polymers. Here, I summarized my research work in the three years on the design and synthesis of COFs for molecular adsorption and separation.

In chapter 1, I summarized the field by reviewing the general aspects of COFs. The significant feature of COFs is that they are designable; that is, the geometry and dimensions of the building blocks can be controlled to direct the topological evolution of structural periodicity. The diversity of building blocks, covalent linkage and topology schemes make COFs an emerging materials platform for structural control and functional design. I summarized the major progress in the field of COFs and recent achievements in developing new design principles and synthetic strategies. The cutting-edge strategies for functional designs were highlighted.

In chapter 2, I designed and synthesized a series of crystalline and porous triangular COFs with dual micropores. These triangular COFs were synthesized by condensation of hexa-substituted building unit as the vertices with the di-substituted linkers as the edges. The resulting COFs provide dual-pore structures that feature supermicroporosity with variable pore parameters. I systematically designed the edge lengths to demonstrate the generality of this strategy. The result demonstrates that the triangular topology with the right choice of the vertices endows the COFs with dual-pore structure, which cannot be achieved with other topologies. The COFs were unambiguously characterized by various methods, such as FTIR, FESEM, and PXRD; the one-dimensional dual-pore channels and unique trigonal topology was clearly demonstrated by N₂ sorption measurements.

In chapter 3, I explored these trigonal dual-pore COFs as exclusive adsorbent for bulky neutral molecular mixtures. The COF realized discrimination at sub-angstrom level by including molecules with size of 15.0 Å into the 15.6 Å triangular channels but exclude the counterpart with size of 15.5 Å. The size exclusive adsorption behavior was confirmed by single compound adsorption experiment and energy calculation and the guest molecule accommodation within COF channels was affirmed by gas sorption measurements. These results demonstrated that COFs offer a predesignable platform for molecular discrimination. Especially large and neutral molecules have been difficult to be accurately separated with other porous materials.

In chapter 4, I developed mesoporous materials as a novel porous media for iodine removal. I demonstrated the exceptional capture of iodine with crystalline mesoporous COFs. The COFs are designed to have stable imine-linked skeletons, hold mesopores and exhibit large pore volumes of 1.0 and 1.3 cm³ g⁻¹. Notably, the mesopores are entirely accessible to iodine, leading to a full accommodation of iodine

(別紙様式 2)

(Separate Form 2)

within the nanochannels. Consequently, the COFs exhibit exceptional capacity as high as 6.26 g g^{-1} , which is far superior to the state-of-the-art microporous materials. Moreover, the COFs enable rapid uptake of iodine with a rate constant of one order of magnitude higher than those of microporous materials because of the facilitated diffusion in the one-dimensional mesopores.

In chapter 5, I designed and synthesized ionic crystalline porous COFs with positively charged walls that enable the creation of well aligned yet spatially confined ionic interface. The unconventional reversed AA-stacking mode alternately orientates the cationic centers to both sides of the walls; the ionic interface endows COFs with unusual electric functions. Because all of the walls are decorated with electric dipoles, the uptake of CO_2 is enhanced by three fold compared to the neutral analogue. By virtue of sufficient open space between cations, the ionic interface exhibits exceptional accessibility, efficiency and selectivity in ion exchange to trap anionic pollutants. These findings suggest that construction of ionic interface of COFs offer a new way to the structural and functional designs.

In chapter 6, I summarized my work conducted during the three-year study. I further showed a brief perspective to the development of COFs as adsorptive separation media. The discrete pore size and high chemical stability make COFs a versatile platform for designing porous materials for molecular separation.

Summary of the results of the doctoral thesis screening

本論文では、分子吸蔵および分離を目指して、多孔構造の形状、細孔サイズおよび壁構造を設計した種々の共有結合性有機骨格構造体を開拓した。これまでに困難であった多孔材料を用いたナノメートルサイズを有する分子の識別分離に対して、共有結合性有機骨格構造体はサブオングストローム精度で分子を識別し、特定のサイズを有する分子だけを捕捉できることを突き止めた。さらに、細孔空間を用いたヨウ素やイオン性色素を吸蔵する原理を明らかにし、効率的に吸蔵できる構造体の構築に成功した。

第一章は分子設計戦略と合成手法をはじめ、多様な機能開拓の現状と可能性を中心に共有結合性有機骨格構造体分野の全貌に関して記述している。第二章は C_3 対称性を有する構成ユニットを設計し、特異な三角形多孔構造を有する共有結合性有機骨格構造体の構築について記述している。イミン結合を用いて種々の三角形共有結合性有機骨格構造体を合成した。これらの構造体は粉末 X 線構造解析や赤外分光、元素分析など種々の手法を用いて同定した。さらに、三角形構造体はマイクロ細孔を有するカゴメ構造を持ち、規則正しく配列した 1 次元チャンネル構造を形成していることを明らかにした。第三章はカゴメ細孔を有する構造体を用いて、細孔を用いた分子識別分離について記述している。これらのカゴメ構造体はナノサイズの中性分子を認識し、特に、細孔サイズにあった分子のみを捕捉できることを見いだした。クマリン 6 (長さ 1.68 nm)、7-(ジエチルアミノ)-3-フェニルクマリン (長さ 1.55 nm)、ナイルレッド (長さ 1.50 nm) およびクマリン 466 (長さ 1.10 nm) を用いて検討したところ、ナイルレッドだけが細孔にトラップされることが分かった。したがって、この系では、サブオングストロームレベルで分子サイズが精密に識別される。窒素ガス吸着測定から、マイクロ細孔が分子識別および分離に関与していることを突き止めた。またこの共有結合性有機骨格構造体を充填したカラムを用いて上記分子の分離を試みた。その結果、効率よく分離できることが分かった。第四章はヨウ素吸蔵に対して、構造設計原理を明らかにし、効率的にヨウ素を吸蔵できる構造体の開拓について記述している。細孔サイズ、細孔立体構造および安定な骨格がヨウ素吸蔵に最も重要な構造要素であることを突き止めた。合成された共有結合性有機骨格構造体を用いて検討したところ、ヨウ素が細孔空間に完全にアクセスすることができ、これまでに例のない高い吸蔵容量 (6.3 g g^{-1}) を達成した。第五章はイオン性細孔壁を設計し、静電相互作用を用いた分子吸着・分離について記述している。細孔壁にカチオン性ユニットを導入した構造体を設計・合成し、静電相互作用によりアニオン性色素を効率的に吸着できることを見い出した。これに対して、中性色素やカチオン性色素は吸着しない。すなわち、荷電した細孔壁が吸着挙動を制御していることを突き止めた。第六章は全体のまとめと展望について記述している。

以上のように、本論文では分子吸蔵および分離を念頭に、多孔構造の分子設計を行い、種々の共有結合性有機骨格構造体の構築に成功した。新奇な機能性多孔物質の設計と機能開拓をベースに、新しい分子分離および吸蔵原理を確立したことで、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。