

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	姜 偉明
論文題目	Studies on gas adsorption in porous polymers via solid-state NMR (固体 NMR による多孔質高分子中のガス吸着に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is fully exploited to characterize gas adsorption in metal organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs), which are porous crystalline polymers constructed by organic linkers and interconnected by metal clusters or covalent bonds. In particular, the applicant has extensively studied the following two topics, gaining insight into the structure and the process behind the curious macroscopic properties of the MOFs and COFs, and demonstrating the powerful nature of NMR spectroscopy for characterization of electronic state and dynamics.</p> <p>(1) ^{23}Na SSNMR studies on sodium-ion-induced discriminative adsorption of acetylene (C_2H_2) and carbon dioxide (CO_2)</p> <p>Separation of acetylene and carbon dioxide is important but challenging due to their similar properties. The applicant designed and synthesized a COF functionalized with a sodium sulfonate group. This COF, named Py-Na COF, was found to show discriminative $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$ adsorption. To study the binding site, the applicant conducted DFT and MD calculations, finding that the sodium ion interacts with the guest gas molecules. In addition, the applicant carried out high-resolution ^{23}Na multi-quantum magic-angle-spinning (MQMAS) experiments, confirming the stronger host-guest interaction between C_2H_2 and Py-Na COF than that between CO_2 and Py-Na COF, and thereby gaining an insight into the mechanism of discriminative adsorption.</p> <p>(2) Crystal-size effect on the kinetics of CO_2 adsorption in MOF</p> <p>So far, many previous studies addressed crystal-size dependence of the efficiency of gas adsorption in MOFs. In contrast to such a macroscopic aspect, little is known about the size effect from the microscopic, molecular perspective. The applicant has bridged the gap in the current studies of the size effect through ^{13}C NMR studies of CO_2 adsorbed in MOF, finding remarkable dependence of the ^{13}C resonance line on the size of the crystallites of MOF. In addition, the applicants proposed a kinetic model and performed line-shape analysis based on it, successfully reproducing the experimental NMR spectrum, and thereby extracting the kinetic parameters, which cannot be obtained in any other ways.</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

有機金属構造体(Metal Organic Framework: MOF)や共有結合性有機構造体(Covalent Organic Framework: COF)は、多孔性により特殊な性質が発現する点や、さまざまな化学修飾を施して多様な物質を合成できる点において興味深く、その構造や電子状態、また、運動性に関する知見を得ることが重要である。回折法を用いれば、MOFやCOFの骨格の構造は決定できるが、運動性や電子状態などの、MOFやCOFの機能の発現の背後に隠れた重要な要素については明らかにすることができない。申請者は、核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance: NMR)を駆使して、気体が吸着した状態における電子状態や、細孔内部・表面における吸着分子の運動性などを明らかにする興味深い研究を行った。

アセチレンと二酸化炭素を選択的に吸着するCOFの研究において、申請者はスルホン酸ナトリウムで修飾した側鎖を導入する着想を得て、COFの合成、吸着特製の評価を行った。また、分子動力学計算・量子化学計算・固体高分解能多量子²³Na NMR測定を駆使することで、ナトリウムがアセチレンと二酸化炭素の選別に重要な役割を果たしている可能性を見出した。NMR測定においては、気密状態を保ったまま測定試料を超伝導磁石中で高速回転させる必要があったが、申請者は気密試料管に気体とCOF試料を封入する装置を設計・製作することでそれを実現した。これにより、通常のNMRシステムを使用するだけでは決して得ることができない独自のデータを得ることに成功して、吸着気体分子の存在下におけるナトリウム原子核周辺の電子状態に関する洞察を深めることができた。

また、二酸化炭素を吸着したMOFのダイナミクスに関する研究において、申請者はMOFの結晶のサイズの効果に着目した。これまでに、結晶サイズが気体吸着の性能に及ぼす影響を調べた先行研究は数多く報告されているものの、マイクロなスケールで何が起きているのか研究した例は無かった。また、NMRは分子レベルにおける諸過程を明らかにするのに有用であることはよく知られているが、さまざまな結晶サイズのMOFに吸着した気体に関するNMR研究例はほとんど報告されていなかった。申請者は、二酸化炭素を吸着するMOF結晶を合成し、さまざまなサイズに粉砕した試料に対して、炭素13で同位体置換した二酸化炭素を吸着させて、炭素13核のNMR測定を行った。その結果、スペクトルには結晶サイズに依存した特異な共鳴線が現れることを発見した。吸着二酸化炭素分子の結晶内部における運動、表面における運動、異なる結晶間での交換に関するモデルを立てて、共鳴線形をフィットすることで、吸着した二酸化炭素分子のホスト結晶間で交換するレートを決定した。

以上のように、申請者は多孔質材料における気体吸着のダイナミクスと電子状態に関して独自かつ重要な知見を得て発表するに至った。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る。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。

要旨公表可能日： 2023 年 4 月 1 日以降