

Title	Studies on Synthesis and Applications of Porphyrin Covalent Organic Nanodisks
Author(s)	Li, Xinxu
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/89602">https://hdl.handle.net/11094/89602</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## Abstract of Thesis

Name ( LI XINXI )	
Title	Studies on Synthesis and Applications of Porphyrin Covalent Organic Nanodisks (ポルフィリンナノディスクの合成とその応用に関する研究)
<p><b>Abstract of Thesis</b></p> <p>Two-dimensional (2D) materials including graphene oxide, carbon nitride and phosphorene are widely used in many fields such as sensor, biology, photocatalysis and so on. Among a lot of methods to synthesize 2D materials such as nanosheets and nanodisks, liquid phase exfoliation from layered materials is one of the straightforward methods while its mechanism is unclear. Covalent organic frameworks (COFs), bulk layered materials, are potential to be studied as a starting material in synthesizing 2D polymers. COFs are a new class of organic materials forming 2D or three-dimensional structures with building blocks bound by covalent bonds in their extended structure, and have been used for a variety of applications, for example, gas storage and separation, sensor, and catalysis.</p> <p>In this dissertation, a series of porphyrin containing exfoliated covalent organic nanodisks (e-CONs) with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation were investigated. The mechanisms of exfoliation on porphyrin COFs were clarified and their photocatalytic activities such as hydrogen (H<sub>2</sub>) evolution and reactive oxygen species (ROS) generation were investigated.</p> <p>In Chapter 1, the liquid-phase exfoliation of COFs comprising porphyrin using common solvents were investigated, and it was found that tuning the solvent surface energy as well as mechanical stirring is crucial for effective exfoliation. The synthesized thin-layered, porphyrin e-CONs in a common solvent by mechanical stirring showed their enhanced photocatalytic activity.</p> <p>In Chapter 2, porphyrin e-CONs were synthesized by exfoliating COFs in acidic aqueous solution at pH = 4. The synthesized porphyrin e-CONs showed remarkable bactericidal effect against Escherichia coli due to enhanced generation of singlet oxygen upon visible light irradiation.</p> <p>In Chapter 3, the porphyrin e-CONs were synthesized through the simultaneous axial coordination of pyridines and metal ions to porphyrin COFs. The synergistic effect of zinc ion and 4-ethylpyridine were studied and the photocatalytic activities were investigated.</p> <p>In Chapter 4, the exfoliation of metalloporphyrin-based COFs with pyridine as the axial ligand, and adjustment of the thickness, were found to enhance the photocatalytic activity. H<sub>2</sub> evolution and 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine oxidation reactions were investigated as representative photocatalytic reactions, with an increase of photocatalytic activity up to seven times that of the original free-base porphyrin COFs.</p> <p>The mechanisms of exfoliation of porphyrin COFs were clarified and their photocatalytic activities such as H<sub>2</sub> evolution and ROS generation were investigated. It is demonstrated that proper exfoliation of COFs to synthesize corresponding e-CONs could accelerate the photoinduced generation of electrons or ROS production, leading to an intensive photocatalytic activity. This study provides an important prerequisite for the development of organic polymer photocatalysts.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( LI XINXI )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	藤塚 守
	副 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	家 裕隆
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	鳶巢 守
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	平野 康次
			芝田 育也

**論文審査の結果の要旨**

酸化グラフェン、窒化炭素、高分子などの二次元材料は、センサー、バイオ、光触媒などの分野で広く利用されている。ナノシートやナノディスクなどの二次元材料を合成する多くの方法の中で、層状材料からの液相剥離法は、簡単かつ不明瞭な方法の一つである。一方、バルク層状物質の一種である共有結合性有機フレームワーク (COFs) は、2次元高分子合成の出発材料として研究が期待されている。COFsは、拡張構造の中で共有結合によって結合したビルディングブロックによって2次元または3次元構造を形成する新しいクラスの有機材料で、ガスの貯蔵・分離、センサー、触媒など、様々な用途に用いられている。

典型的な2次元高分子ナノシートやナノディスクの合成では、COFを液相に浸漬、もしくは、機械的に超音波処理するなどの手法がとられてきた。これまでのこれらのCOFsの溶媒中での剥離は大きなブレイクスルーとなったが、ポルフィリンなどの $\pi$ 共役系COFsの溶媒相での剥離を実証した報告は少なく、ポルフィリン特有の光化学特性から、さらなる検討が望まれている。特に、ポルフィリンCOFsの剥離に関する詳しいメカニズムについては検討されていない。また、その光触媒反応についてもほとんど研究されていない。そこで本研究では、COFs から合成される 2 次元高分子ナノディスクの可視光照射による光触媒反応への応用について、そのメカニズム解明を目指した。すなわち、ポルフィリン含有COFの剥離と、この剥離したポルフィリンナノディスクの応用を検討している。

本論文は4つの章から構成されている。

第1章では、一般的な溶媒を用いたポルフィリンからなるCOFの液相剥離について検討し、溶媒の表面エネルギーの調整と機械的攪拌が効果的な剥離に重要であることを明らかにしている。

第2章では、酸性水溶液中でポルフィリンからなるCOFsを剥離し、ポルフィリンナノディスクを合成した。合成したポルフィリンナノディスクは、可視光照射により一重項酸素の発生が促進され、大腸菌に対して顕著な殺菌効果を示している。

第3章では、ポルフィリンCOFsにピリジン類と金属イオンを同時に軸配位させることにより、ポルフィリンナノディスクを合成した。亜鉛イオンと4-エチルピリジンの相乗効果を調べ、その光触媒活性を検討している。

第 4 章では、ピリジンを軸配位子とした金属ポルフィリン系COFsの剥離と厚みの調整により、光触媒活性が向上することを見出している。

以上のように、本論文はCOFsの剥離によるポルフィリンナノディスクの光触媒反応の設計指針になると期待される。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。