

氏 名 金 尚彬

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1624 号

学位授与の日付 平成25年9月27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, SYNTHESIS, AND FUNCTIONS OF
TWO-DIMENSIONAL COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS

論文審査委員 主 査 教授 平本 昌宏
准教授 江 東林
教授 村橋 哲郎
准教授 正岡 重行
教授 阿波賀 邦夫 名古屋大学

論文内容の要旨
Summary of thesis contents

The donor–acceptor heterojunction is a key structure in current technologies, including transistors, light–emitting diodes, and photovoltaics, because it controls the charge dynamics in the devices. Covalent organic frameworks (COFs) are a class of crystalline porous polymers that allow the integration of organic units at atomic precision into two– and three–dimensional periodicities. This thesis consists of design, synthesis, and functions of two–dimensional COFs, with an emphasis on the development of new COFs with inborn donor–acceptor heterojunction structures. The author demonstrated that donor–acceptor COFs offer periodically ordered bicontinuous heterojunction structures and self-sorted donor and acceptor columnar arrays separated at nanometer–scale intervals. This nanoscopic segregation morphology forms a broad interface for charge separation, provides ambipolar pathways for charge collection, and would be ideal as semiconducting structure for photoenergy conversions. The author revealed the charge dynamics in donor–acceptor COFs, giving insights to the key mechanism in the energy conversion.

(1) Design and Synthesis of Boronate–Linked Phthalocyanine–Imide Donor–Acceptor COFs

Chapter 2 describes the design and synthesis of a series of boronate–linked donor–acceptor COFs with metallophthalocyanine as electron donor unit and diimide as acceptor moiety. These COFs were unambiguously characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, electronic absorption spectroscopy, solid–state nuclear magnetic resonance spectroscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy measurements. Crystal structural analysis based on X-ray diffraction patterns in conjunction with simulations reveals that these COFs consist of periodic, bicontinuous, and segregated donor–acceptor columnar orderings with atomic precision. Nitrogen sorption isotherm measurements reveal the high porosity and the presence of discrete nanopores. The donor–acceptor COFs exhibit strong and broad light absorption bands covering visible and near infrared regions up to 1100 nm.

(2) Charge Dynamics in Phthalocyanine–Imide Donor–Acceptor COFs

In Chapter 3, the author describes the charge dynamics in a donor–acceptor COF with built–in heterojunction structure. Photoinduced electron transfer and charge separation is a central key subject in developing artificial photosynthesis and photoenergy conversion systems. In both solvated and solid states of COFs, light absorption is directly coupled with exciton generation and charge separation. The heterojunctions in COFs enable an ultrafast charge separation, whereas the aligned bicontinuous π –columns account for the long-distance charge delocalization and exceptional long–term charge retention. These dynamics provide mechanistic insights into the key photochemical processes involved in optoelectronics and photoenergy conversion systems, and suggest that the donor–acceptor COFs are promising high-performance semiconducting materials for use in applications. Many efforts have been devoted to highly efficient electron–transfer and charge–separation systems through the extensive studies on various model donor–acceptor compounds and on bulk heterojunction systems. The advantage of

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

donor–acceptor COF configuration over the bulk heterojunction systems is that the COF structure enables the formation of junction between each donor and acceptor unit and the junctions are aligned and periodically ordered throughout the framework. These results disclose that the donor–acceptor COFs provide a new molecular configuration for electron transfer and charge separation, based on the segregated and bicontinuous donor–acceptor columnar arrays that are controllable through the topological design of the COF skeletons.

(3) Electron Transfer in Large Pore Size Donor-Acceptor COFs

In Chapter 4, the author describes the design, synthesis, and properties of mesoporous donor–acceptor COFs with a pore size of 5.3 nm, which is the largest one among COFs developed to date. The large lattice size allows the confinement of electron transfer and charge separation pathways that involve only the proximate donor and acceptor columns, thus offering a useful scaffold for examining the impact of lattice structure on charge dynamics. The large pore COFs enable an efficient charge separation as revealed by time-resolved spectroscopy. These results indicate a principle for the lattice structural design of donor–acceptor COFs with a less limitation in the dimension of building blocks.

(4) Design and Synthesis of Imine-Linked Donor-Acceptor COFs

In Chapter 5, the author reports the design and synthesis of two–dimensional donor–acceptor COFs using imine linkages. The donor and acceptor units are linked in a mode of π conjugation, thus casting a structural contrast to boronate-linked donor–acceptor COFs. Their porosity, crystalline structure, and π electronic functions were studied. The results demonstrate that the imine linkage provides a powerful tool for the construction of donor–acceptor COF systems.

As described above, this thesis focuses on the molecular design, synthesis, and functional exploration of COFs by developing a series of two–dimensional donor–acceptor COFs based on boronate and imine linkages. Donor–acceptor COFs offer a unique platform for construction of periodic, bicontinuous, and segregated donor–acceptor columnar orderings with atomic precision. These donor–acceptor COFs not only allow for the periodic ordering of donor and acceptor units but also enable functional design through the tuning of skeleton structures, thereby opening a new phase in the structural and functional design of π –electronic materials.

博士論文の審査結果の要旨

Summary of the results of the doctoral thesis screening

二次元共有結合性有機骨格構造は二次元高分子シートが積層して生成され、構成ユニットを設計することで分子骨格及びチャンネル構造を自在に制御してつくることができる。このような構造特徴を有する有機高分子は従来の多孔物質や高分子には皆無であり、特異な構造による高度な機能発現が期待されている。本論文は、種々の電子ドナーとアクセプターをモノマーとして開拓し、新奇な二次元共有結合性有機骨格構造を創出し、それらの特異な光・電子機能の開拓に成功した。

第一章は二次元共有結合性有機骨格構造に関して、分子設計、反応開拓、モデルを用いた理論計算、ガス貯蔵機能、光・電子機能について記述してある。第二章は種々の金属フタロシアニンモノマーとジイミドモノマーを開拓し、重縮合反応条件を検討し、ボロン酸エステル結合で連結した一連の電子ドナー・アクセプター二次元共有結合性有機骨格構造の合成手法を確立した。XRD 解析、窒素ガス吸着等温線測定、元素分析、赤外分光及び固体 NMR 測定などを用いて、構造を同定した。ドナー・アクセプター二次元共有結合性有機骨格構造は二次元シートがπスタックすることにより高い結晶性をもたらし、また、フタロシアニンとジイミドユニットが周期的なカラムアレイをなしていることを明らかにした。この構造は、ドナーとアクセプターの独立二相連続積層周期構造をつくりだし、電荷分離の界面を劇的に増大させることができる。第三章はドナー・アクセプター二次元共有結合性有機骨格構造の電荷分離について述べてある。時間分解過渡吸収スペクトル測定により、光吸収から電荷分離までの諸過程は 1.4 ピコ秒で完了し、超高速電子移動であることを明らかにした。さらに、生成したカチオンラジカル及びアニオンラジカルは、カラム構造の中で非局在化することにより長寿命をもたらすことを見いだした。さらに、電荷分離状態は金属種やアクセプターユニットの構造に著しく依存していることを明らかにした。第四章は巨大のチャンネルを有するドナー・アクセプター二次元共有結合性有機骨格構造の分子設計、合成開拓及び機能開拓について述べてある。多孔構造、X線構造解析及び光吸収特性を検討し、ポアサイズと電荷分離の相関を明らかにした。第五章はイミン結合で連結した種々のドナー・アクセプター二次元共有結合性有機骨格構造の設計、合成、構造同定について述べてある。イミン結合で連結したドナー・アクセプター二次元共有結合性有機骨格構造は、高い結晶性と周期的なカラムアレイを有することを明らかにし、効率的な電荷分離が可能であることを突き止めた。第六章は全体まとめと展望について記述している。

(Separate Form 3)

以上のように、本論文では、様々な電子ドナー・アクセプターをモノマーとして用いて、ボロン酸エステルやイミン結合を用いて、重縮合反応により独立二相連続積層周期構造を有する新奇な有機骨格構造体の合成及び機能開拓に成功している。特に、電子ドナー・アクセプターからなる有機骨格構造体の合成や電荷ダイナミクスの解明は極めて独創的である。審査にて Jin 氏の研究に対する情熱や高い志が伺われ、世界初の電荷分離型有機骨格構造体を合成し、その機能を明らかにしたことで、国際的にも高い水準の研究であると判定された。公開発表も内容、質疑応答ともにきちんとしており、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。