

氏 名 万 順(WAN Shun)

学位 (専攻分野) 博士 (理学)

学位記番号 総研大甲第 1220 号

学位授与の日付 平成 21 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 DESIGN AND FUNCTIONS OF SHEET-SHAPED
MACROMOLECULES

論文審査委員	主 査 教授	薬師 久彌
	准教授	江 東林
	教授	平本 昌宏
	准教授	櫻井 英博
	准教授	古庄 義雄 (名古屋大学)

Covalent organic frameworks (COFs) are porous and crystalline polymer with a well defined and predictable network of building blocks. Compared with inorganic porous materials, COFs are unique in that they are made from lighter elements, are robust towards air and organic solvents, and have tunable skeletons. From a synthetic viewpoint, COFs are attractive motifs since they allow total control over structural parameters, including composition and porosity. Most studies up to date have focused on the development of synthetic methodologies with the aim of optimizing pore size and surface area. In contrast, the functions of COFs, except for gas storage, have not yet been well explored. This motivated me to explore the possibility of constructing functional COFs with novel properties by utilizing highly ordered π -conjugation systems. This thesis consists of the design, synthesis and function exploration of novel sheet-shaped macromolecules and their covalent organic frameworks, with an emphasis on the development of π -electronic organic frameworks.

(1) A Belt-Shaped, Blue Luminescent, and Semiconducting Covalent Organic Framework

In the first part, the author reported the first example of a luminescent and semiconducting COF, which adopts a belt shape and consists of pyrene and triphenylene functionalities alternatively linked in a mesoporous hexagonal skeleton.

A new family of covalent organic framework based on π electron system was synthesized by condensation polymerization with triphenylene and pyrene derivatives as monomers (TP-COF). TP-COF adopts belt morphology with thickness of about 100 nm, width of about 300 nm, and length of micrometers. When triphenylene and pyrene unit were selectively excited by ultraviolet and visible light, TP-COF displays strong blue fluorescence at 474 nm, as a result of an efficient energy transfer between two units. This result demonstrates that TP-COF collects photons of a wide range covering from ultraviolet to the visible regions and converts them to blue emission efficiently. In addition, due to the ultimate π stacking of large π -conjugated components, TP-COF is electrically semiconducting. The electric current can be repetitively on/off switched without any deterioration. Upon doping with iodine, the electric current was increased remarkably, which suggests that TP-COF is *p*-type semiconductor.

(2) A Poly(pyrene)-Based Blue Luminescent, Semiconducting and Photoconductive Covalent Organic Framework

Up to date, two typical architectures *i.e.*, boronic ester and triazine, have been reported as joint points for covalent connection of multiple building blocks into sheet-shaped macromolecules and COFs. Among them, co-condensation of boronic acid with phenol derivatives has been demonstrated utility in the synthesis of various boronic ester-based COFs. On the other hand, self-condensation of boronic acid derivatives has been limited to one example, *i.e.*, benzene 2,7-diboronic acid, which, however, leads to a COF with staggered alignment of 2D polymer sheet.

In this part, the author demonstrated the synthesis of a new π -electronic COF based on self-condensation of pyrene diboronic acid under solvothermal condition (PPy-COF). FE SEM shows that PPy-COF assumes micrometer-sized cubic shape, while no any other morphology such as belt, fiber, sphere, or rod are present, indicating high phase uniformity. PPy-COF exhibits high blue luminescence at 484 nm upon excitation at pyrene unit (414 nm). PPy-COF is electrically semiconducting and shows *p*-type character. Moreover, the ultimate alignment of 2D poly(pyrene)

sheets in a perfectly eclipsed fashion allows a large charge carrier mobility. Significantly depolarized fluorescence anisotropy suggests that the excitation energy is not localized but migrate over the framework. PPy-COF is semiconducting and enables an on/off switch of electric current at room temperature. Moreover, PPy-COF is photoconductive with a quick response to light irradiation and a large on/off ratio.

(3) Anthracene-Based Photo-Addressable Covalent Organic Framework

In this part, the author disclosed the design and synthesis of a new type of COF based on co-condensation of benzene triboronic acid and 2,3,6,7-tetrahydroxyanthracene under solvothermal or reflux conditions (An-COF). An-COF consists of benzene and anthracene components alternatively linked in a mesoporous hexagonal skeleton. FE SEM reveals that An-COF adopts well-defined micrometer-scaled 2D sheet shape. The ultimate alignment of An-COF sheets in a perfectly eclipsed fashion allows photoinduced dimerization and reversible monomerization of anthracene units in An-COF. Such a photo-addressable COF may find applications in tuning luminescence and high-density data storage. Moreover, An-COF is electrically semiconducting and highly luminescent.

Exploration of functional COFs is a subject that has a high probability to lead to the development of new materials. In summary, the author has developed a series of novel π -electronic sheet-shaped macromolecules and covalent organic frameworks. Based on the chemistry of boronic ester reaction, the author designed and synthesized a series of new π -electronic monomers and succeeded in the construction of π -electronic sheet-shaped macromolecules. By using different monomers and polymerization methods, 1D belt-shaped (TP-COF), 2D sheet-like (An-COF) and 3D cubic (PPy-COF) COFs were created. These π -electronic organic frameworks show unique photo and electric functions that clearly originate from their highly ordered structure and thus open a new way to polymeric optoelectronics and electronics.

論文の審査結果の要旨

シート状高分子は規則正しいポア構造を有する二次元高分子である。軽い元素を強い共有結合で連結しているため、従来の金属-有機骨格に比べ、高い溶媒安定性や熱安定性が期待される。さらに、分子デザインによりポアサイズや形状を望み通りに設計することができ、ガス貯蔵の新しい媒質として大いに注目されている。これに対して、本研究では、シート状高分子が提供する規則正しい配列構造に着目し、 π 電子系を組み込んだシート状高分子を設計し、発光・電気伝導機能などを有する、光・電子機能性シート状高分子及び共有結合性有機骨格構造を創出した。

第一章はシート状高分子や共有結合性有機骨格構造の研究背景、構造的特徴、合成方法、ガス吸着機能及びその展望について記述してある。第二章は拡張 π 共役分子であるトリフェニレンとピレン誘導体をコーモノマーとして用い、重縮合反応により新規な π 電子系シート状高分子の合成及び光電子機能について述べてある。第三章は単一モノマーとしてピレン誘導体を用いたシート状高分子の合成及び光・電子機能について記述してある。第四章は新規モノマーとしてアントラセン誘導体を用い、光に応答可能なシート状高分子の合成及び構造同定について記述してある。

トリフェニレンとピレンからなるシート状高分子は、 π - π スタックにより厚さが約百ナノ、長さが数十マイクロンにも及ぶという軸比の極めて高いベルト状結晶に成長することを見いだしている。紫外線や可視光を用いてトリフェニレンやピレンユニットを励起すると、いずれも強い青色蛍光を放つことを明らかにした。励起スペクトル測定からユニット間のエネルギー移動が示唆された。また、励起子は特定のユニットに局在することなく、骨格を移動していることを突き止めた。すなわち、シート状高分子は紫外から可視光まで幅広い領域の光を捕集し、青色発光に効率的に変換できることを実証した。さらに、電気伝導測定から、p型特性が見られ、半導体としての可能性を示した。本研究は、『光・電子機能性シート状高分子』の初めての例として注目されている。

ピレンからなる単一成分シート状高分子はマイクロンサイズのキューブ状結晶に成長することを見いだしている。この場合、励起子はシート内に加え、シート間を移動することが可能となり、極めて高い蛍光消光度を与える。可視光を照射すると、速やかに光電流が生じることを見いだしている。また、光電流の応答は極めて高いオン・オフ比をもっている。

アントラセンからなるシート状高分子は積層したプレート状結晶に成長する。X線構造解析から、すべてのアントラセンユニットは自分自身と重なっていることを明らかにし、光照射により二量化反応を引き起すのに適したスタック構造となっている。

以上のように、本論文では、様々な π 電子系モノマーを合成し、新規な π 電子系シート状高分子の合成及び機能開拓に成功している。このような π 電子系モノマーを用いたシー

ト状高分子構築というアプローチは極めて独創的であり、皆無である。審査では Wan 氏の研究の独創性が評価された。世界初の π 電子系シート状高分子の合成およびその機能開拓を通じて、新しい分子科学を開拓する上で重要なベースとなり得る物質を創出したことで、国際的にも高い水準の研究であると判定された。この研究はすでに国際誌に発表されており、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。