

氏 名 丁 雪松(DING XUESONG)

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1537 号

学位授与の日付 平成24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 FUNCTIONAL
II-ELECTRONIC TWO-DIMENSIONAL COVALENT
ORGANIC FRAMEWORKS

論文審査委員 主 査 教授 山本 浩史
准教授 江 東林
准教授 櫻井 英博
准教授 中村 敏和
准教授 前田 大光 立命館大学

論文内容の要旨

Covalent organic frameworks (COFs) are a new class of porous architectures that allow the integration of organic units with atomic precision into long-range-ordered two and three-dimensional structures. From a synthetic point of view, COFs are intriguing since they allow a new degree of control of porosity, composition and component positions. As high-surface-area materials that link elements of low atomic mass by covalent bonds, COFs exhibit considerable potential for gas adsorption applications. Since the first report on COFs in 2005, several families of COFs have been reported. However, the construction of COFs to date has been limited to certain monomers, and the lack of suitable protocols utilizing other units has impeded further advances in this emerging field. To advance this emerging field it is important to extend the limited number of synthetic protocols and monomer units available.

Phthalocyanines are large, planar p-electronic macrocycles with broad absorption profiles that could serve as intriguing units in the construction of porous frameworks. To expand the scopes of building blocks in construction of COFs and explore the semiconductive and photoconductive properties of these novel porous materials, phthalocyanines are endowed with exciting application values as main skeletons in the construction of two dimensional COFs. In this thesis, the author focuses on the design, synthesis and properties researches of phthalocyanine based p-electronic 2D COFs. The content of this thesis can be summarized as follow:

In Chapter 2, the author describes a protocol for the integration of large metallophthalocyanine p-systems into two-dimensional covalent organic frameworks based on a boronate esterification reaction using octahydroxyphthalocyanine and phenylene diboronic acid as building units in 90% isolated yield. The resulting material, NiPc-COF, consists of a layered structure of planar sheets, with uniform microporous channels and a large resulting surface area. Owing to well-ordered stacking of the phthalocyanine unit, NiPc-COF shows enhanced light-harvesting capability in the visible and near-infrared regions, is semiconducting and facilitates charge carrier transport. As a result, NiPc-COF is highly photoconductive, exhibiting a panchromatic light response and exceptional sensitivity to visible and near-infrared photons. These properties are unique and highly correlated with the structure of NiPc-COF. The remarkable results presented herein demonstrate the enormous potential of two-dimensional covalent organic frameworks in novel optoelectronics applications.

In Chapter 3, phthalocyanine macrocycles bearing different central metals for the synthesis of high-rate charge carrier conducting 2D MPc-COFs have been reported. The AA stacking alignment is the most favorable layer structure and offers columnar phthalocyanine paths, that is, macrocycle-on-macrocycle channels, through which holes are transported within the COFs. The center metals in the phthalocyanine rings play a dominating role in the distribution of electron density for phthalocyanine macrocycles, thereby leading to the formation of different-rate hole conducting COFs. And owing to these well-ordered stacking of the phthalocyanine units, MPc-COFs show enhanced light-harvesting capability in the visible and near-infrared regions, exhibit the potential in novel optoelectronics applications.

In Chapter 4, the research is about a strategy for the synthesis of the first example of *n*-type semiconducting 2D COFs using electron-withdrawing blocks. NiPc-BTDA-COF adopts the AA-type stacking arrangement and exhibits enhanced absorbance over a wide range of wavelength up to 1000 nm. NiPc-BTDA-COF exhibits panchromatic photoconductivity and is highly sensitive to near infrared lights. Owing to the AA-type stacking, NiPc-BTDA-COF provides pathways for carrier transport. As a result, the *n*-channel NiPc-BTDA-COF transports electron with high carrier mobility. These characters clearly originate from the structure features of the 2D COF and hardly achieved with other *n*-type semiconductors, and thus constitute a new aspect in the design of p-electronic functions of COFs.

In Chapter 5, the author reports the molecular synthesis of a p-grid with discrete p-lattice ordering based on 2D COFs using porphyrins and phthalocyanines as complementary functional components that are alternately linked and two-dimensionally networked with atomic precision. The 2D COF materials are obtained as crystalline open networks bearing permanent 1D nanochannels, consist of parallel p-stacking layers, and are hierarchically organized with built-in and periodic p-lattice arrays of porphyrin-over-porphyrin and phthalocyanine-over-phthalocyanine columns. The synthetic p grids enable the texture of p components with controlled sequence, distance, and density, have no limitations on metal species centered in the macrocycles, and allow the tailor-made synthesis of p-lattice arrays. As exhibiting great absorbance covering the solar spectrum from visible region to near-infrared lights, these Pc-Por-COF materials are endowed with high potential applications in optoelectronic devices.

二次元高分子及び有機骨格構造 (Covalent Organic Frameworks; COFs) は、特異な周期構造及び多孔構造を有するため、次元が精密に制御された物質群として注目されている。二次元高分子及び有機骨格構造を構築するには、いかにモノマーをデザインし、適切な重合反応を選択するかということがキーポイントである。本研究では、構成ユニットとして巨大な π 電子系を有するフタロシアニン類に着目し、新規な機能性二次元高分子及び有機骨格構造の合成に挑戦している。具体的には、フタロシアニンビルディングブロックを設計しボロン酸エステル化反応を重縮合反応として選択することにより、様々な二次元物質群を創出し、その構造に由来するガス吸着機能、光機能および局所伝導機能について検討した。

第一章は二次元高分子及び有機骨格構造に関して、これまでの分子設計、合成反応、理論計算、ガス貯蔵、触媒作用、光電子機能について記述してある。第二章は巨大 π 電子系であるフタロシアニンをモノマーとして開拓し、重縮合反応を検討し、フタロシアニンからなる二次元高分子及び有機骨格構造を構築した。さらに、多孔構造によるガス吸着特性、二次元有機骨格構造のX線構造解析、積層構造の理論計算、光学特性、光伝導及びキャリア伝導特性について述べてある。第三章は様々な金属フタロシアニンをモノマーとして開拓し、種々の金属フタロシアニンからなる二次元高分子及び有機骨格構造を構築した。多孔構造、二次元有機骨格構造のX線構造解析、光吸収特性、光伝導及びキャリア伝導特性について述べてある。第四章は金属フタロシアニンと電子吸引性ユニットから新規な二次元高分子及び有機骨格構造を合成し、その光伝導、 n 型半導体特性について記述してある。第五章はフタロシアニンとポルフィリンからなる12種類の二次元共役高分子及び有機骨格構造の合成、構造解析、光機能について記述されている。第六章は全体まとめと展望について記述している。

本論文ではフタロシアニンを用いて二次元高分子及び有機骨格構造を構築し、その特異なシート状幾何学配列構造、一次元チャンネル構造、及び規則正しい π カラム周期構造を作り出すことができた。また、この特異な π 配列構造において、高いキャリア移動能や光伝導性を見いだしている。中心金属種やエッジユニットを変えることで、二次元高分子及び有機骨格構造の光・電子特性に劇的な変化を引き起こすことができることも実証された。特に、フタロシアニンとポルフィリンからなる二次元高分子及び有機骨格構造はこれまでに困難であった巨大 π 共役系の精密配列に新しい分子戦略を与えるものとして大きな意義を持つ。本研究は、『フタロシアニン COF』の初めての例として注目され、新しい二次元物質群として大いに期待できる。

以上のように、本論文では、様々な金属フタロシアニンをモノマーとして開拓し、重縮合反応により新規な二次元高分子及び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、フタロシアニン二次元高分子の合成は極めて独創的であり、皆無である。審査にてDing氏の研究に対する取り込みや努力が伺われた。世界初のフタロシアニン系二次元高分

子及び有機骨格構造の合成とその機能開拓を通じて、分子科学を開拓する上で重要なベースとなりえる新しい物質群を創出したことで、国際的にも高い水準の研究であると判定された。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。