

氏 名 陳 雄

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1623 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 and Synthesis of  $\pi$ -Electronic Covalent Organic Frameworks

論文審査委員 主 査 教授 魚住 泰広  
准教授 江 東林  
准教授 鈴木 敏泰  
准教授 中村 敏和  
教授 中條 善樹 京都大学

論文内容の要旨  
Summary of thesis contents

Covalent Organic Frameworks (COFs) are a class of crystalline porous polymers that enable elaborate integration of organic building blocks into ordered structures with atomic precision. Because they are composed of lightweight elements linked by strong covalent bonds, COFs have low mass densities, possess high thermal stabilities, and provide permanent porosity. Depending on the geometry of building blocks, COFs can be categorized into either two- (2D) or three-dimensional (3D) COFs. 2D COFs consist of 2D sheets, which stack further to constitute layered structures, giving rise to periodically aligned columnar  $\pi$  arrays and ordered one-dimensional channels. The periodic columnar structure provides a powerful means to construct ordered  $\pi$  systems that are difficult to create via conventional covalent and/or noncovalent approaches. In contrast, 3D COFs consisting of three-dimensional network structure have high surface areas, possess numerous open sites, and have low densities making them ideal candidates for gas adsorption and storage. However, the limits on monomers and synthetic reactions for the preparation of COFs have impeded further advances in this emerging field. To advance this emerging field it is important to expand the scope of building blocks and the types of reactions. This thesis consists of seven chapters, whereas the first and last chapters are for General Introduction and Summary and Perspectives, respectively.

**(1) Structural Control of Imine-Linked 2D COFs through Interlayer Molecular Interactions**

Crystallinity and porosity are crucial for crystalline porous COFs. In chapter 2, the author reports the synthetic control over the crystallinity and porosity of COFs through managing interlayer interactions based on the self-complementary  $\pi$ -electronic force. Fluoro-substituted and non-substituted aromatic units at different molar ratios were integrated into the edge units that stack to trigger self-complementary  $\pi$ -electronic interactions in the COFs. The interactions improve the crystallinity and enhance the porosity through maximizing the total crystal stacking energy and minimizing the unit cell size. Consequently, the COF consisting of equimolar fluoro-substituted and non-substituted units shows the largest effect. These results suggest a new way to the design of COFs through managing the interlayer interactions.

**(2) Structural Control of Imine-Linked 2D COFs through Intralayer Molecular Interactions**

Chapter 3 describes a supramolecular approach using hydrogen-bonding interactions as a powerful means to control over the crystallinity, porosity, and  $\pi$ -electronic properties of imine-linked 2D porphyrin COFs. The hydrogen-bonding

sites that are integrated into edge units of imine-linked COFs suppress the torsion of edge units and lock the polygon sheets in a planar conformation. As a result, hierarchical positive effects on structure and functions of both free-base and metalloporphyrin COFs were observed, including improved crystallinity, enhanced porosity, extended  $\pi$  conjugation, increased light-harvesting capability, and lowered band gap. By virtue of these features, these COFs are promising as photocatalysts for the molecular oxygen activation driven by visible light.

### **(3) The Scope of Edge Building Blocks for the Construction of Imine-Linked COFs**

Chapter 4 describes the scope of edge building blocks for the construction of imine-linked porphyrin COFs. Edge units with different lengths and geometries were designed and synthesized for the preparation of imine-linked COFs. The effect of edge structure on the porosity and  $\pi$  electronic properties of COFs is systematically studied.

### **(4) Synthesis and Functions of Imine-Linked Pyrene COFs**

Chapter 5 describes the synthesis and functions of a series of imine-linked two- and three-dimensional pyrene COFs. The edges units were tuned in both length and geometry. These pyrene COFs exhibit high porosities and discrete pore sizes. Owing to the imine linkages, these COFs show extended  $\pi$  conjugation over the molecular skeleton. The correlation of structure and luminescence property is investigated.

### **(5) A Squaraine Linkage for the Construction of Mesoporous COFs**

Chapter 6 describes a new reaction for COF synthesis based on squaraine chemistry. A high-throughput protocol was established for the condensation reaction of squaric acid with porphyrin. The squaraine-linked COF features high crystallinity, inherent porosity, and robust solvent stability. The squaraine linkage is unique because it extends the  $\pi$ -conjugation over the 2D skeleton and provides a new molecular motif for  $\pi$ -cloud communications. Their improved light-harvesting capacity, lowered band gap, layered  $\pi$ -stacking porphyrin arrays, and open mesopores are useful properties for developing functional molecular systems, e.g. photocatalytic systems. This work expands the scopes of COFs and constitutes an important step toward porous crystalline organic architecture with predesigned  $\pi$ -conjugation and function.

As summarized above, through the three-year work, the author demonstrated that the 2D COFs with  $\pi$  conjugated skeletons together with well-defined nanopores enable the development of novel materials that are completely different from traditional linear conjugated polymers without porous structures and conventional porous materials lacking  $\pi$  correlations among the building blocks. Especially, the author has developed new principle and strategy for the molecular design of 2D imine- and squaraine-linked COFs.

博士論文の審査結果の要旨

Summary of the results of the doctoral thesis screening

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、構造が精密に制御された分子群として大いに注目されている。本研究では、構造制御に着眼し、種々の二次元共有結合性有機骨格構造の設計・合成を通じて、層間・層内における超分子相互作用を開拓することに成功した。さらに、構造制御をベースに、機能発現メカニズムを解明し、機能向上及び制御に成功した。

第一章は二次元高分子及び有機骨格構造に関して、分子設計原理、これまでの合成反応、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。第二章は種々の金属ポルフィリン誘導体とジアルデヒドモノマーを開拓し、イミン結合で連結した二次元共有結合性有機骨格構造を設計・合成した。構造同定は様々な分析手法を用いて行った。電子不足のジアルデヒドと電子リッチなジアルデヒドを用いて、三成分で二次元共有結合性有機骨格構造を合成した。二次元共有結合性有機骨格構造の結晶性は、層間における電子的な相互作用によって制御されていることを見いだした。層間相互作用を強めることで、多孔性や共役性を著しく向上できることについて述べてある。第三章は層内の分子相互作用を用いた制御について述べてある。エッジユニットに水素結合を導入した種々の二次元共有結合性有機骨格構造を合成し、水素結合によって二次元高分子がより平面な構造を取り、結晶性の高い二次元共有結合性有機骨格構造を与えることを見いだした。多孔性や共役性及び光触媒機能が水素結合によって制御されていることについて述べてある。第四章は分子サイズの異なるジアルデヒドをモノマーとして開拓し、種々のイミン連結からなる二次元高分子及び有機骨格構造を構築した。この場合、アルデヒドユニットのサイズによって、ポアサイズを幅広く精密に制御してつくることが可能である。第五章はピレン誘導体をモノマーとして開拓し、種々の蛍光発光性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、蛍光発光特性、蛍光量子収率、蛍光寿命、光伝導、キャリア伝導特性及び構造-機能の相関について述べてある。第六章は金属ポルフィリンアミン誘導体と四角酸との反応を用いて、スクアラインという結合を用いた新しい二次元共有結合性有機骨格構造の構築について述べてある。スクアライン結合を有する二次元共有結合性有機骨格構造は、極めて高い安定性を有し、様々な溶媒において結晶性を保つことができる。スクアライン二次元共有結合性有機骨格構造は、高い共役構造を有し、幅広い可視光を効率的に捕集することができ、優れた光触媒として機能することを見いだした。第七章は全体まとめと展望について記述している。

以上のように、本論文では、様々なモノマーを開拓し、重縮合反応の開拓により、イミン結合やスクアラインで連結した新奇な二次元高分子及び有機骨格構造体の合成及び機能

(Separate Form 3)

開拓に成功している。特に、層間・層内における超分子相互作用を用いた構造制御は独創的であり、皆無である。審査にて Chen 氏の研究に対する取り込みや努力が伺われた。様々な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。