

氏 名 金 恩泉 (JIN ENQUAN)

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1897 号

学位授与の日付 平成29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 Synthesis of Semiconducting Covalent Organic Frameworks

論文審査委員 主 査 教授 平本 昌宏
准教授 鈴木 敏泰
准教授 正岡 重行
准教授 榎山 儀恵
教授 古庄 義雄 滋賀医科大学
教授 江 東林
北陸先端科学技術大学院大学

論文の要旨

Summary (Abstract) of doctoral thesis contents

Covalent organic frameworks (COFs) are a new class of crystalline porous polymer that possesses periodic structure and nanometer-sized open channels. Owing to the ordered two-dimensional layered structure, COFs have great potential as organic semiconductors and have shown their functions in energy transfer, electric conductivity, photoconductivity, photo-induce light emitting, organic field effect transistor and organic solar cells. However, COFs reported to date have limited stability and are still poor in optoelectronic properties, which preclude their practical implementations. To challenge these fundamental issues of the field, it is necessary to explore new strategies for the design and synthesis of COFs. This background motivated me to enter into the field of COFs and to concentrate myself on exploring novel COFs with unprecedented structures and functions.

Through the three-year study, the author explored new strategy for designing and synthesizing a series of novel light-emitting and semiconducting COFs. In chapter 1, the state-of-the-art researches in the COFs field were comprehensively reviewed. In chapter 2, the author describes the design and functions of a series of novel semiconducting COFs by integrating isoindigo units into the COF skeletons to construct ordered structures with strong electron deficient and high electron mobility. These isoindigo-based COFs exhibited greatly enhanced electron mobility, whereas the stacked isoindigo π -columns provide pre-organized pathways for carrier transport. This design strategy offers a new way to *n*-type or ambipolar semiconducting COFs. In chapter 3, the author describes a new strategy for designing highly emissive COFs by integrating aggregation-induced emission (AIE) mechanism to the skeletons. The integration of AIE-active units into the polygon vertices yields crystalline porous COFs with periodic π -stacked columnar AIE arrays. These columnar AIE π -arrays dominate the luminescence of the COFs, achieve exceptional quantum yield via a synergistic structural locking effect of intralayer covalent bonding and interlayer noncovalent π - π interactions to prohibit the rotation induced excitation-energy dissipation. Highly luminescent covalent organic frameworks are rarely achieved because of the aggregation-caused quenching of π - π stacked layers. Therefore, this strategy breaks through the ACQ-based mechanistic limitations of COFs and opens a way to explore highly emissive COF materials. Notably, these highly emissive COFs exhibit exceptional activity in sensing ammonia gas down to sub ppm level. Such a high sensitivity originates from the supramolecular self-assembly driven by Lewis acid-base interactions between boron atoms of the COFs and nitrogen atom of ammonia. In chapter 4, the author develops the C=C bond formation reactions for the design and synthesis of COFs by exploring Knoevenagel polycondensation reaction

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

under solvothermal conditions and discovers π -conjugated, fully sp^2 -carbon COFs. These sp^2 -carbon COFs were synthesized in high yield, exhibited extended π -conjugation in the 2D layers and are redox active with a low bandgap. These sp^2 -carbon COFs exhibited unique semiconducting properties and extremely high spin density upon chemical doping. These COFs offer a new platform for developing novel organic spin and magnetic materials based on ordered framework structures. In chapter 5, the author presents the light-driven water splitting for H_2 evolution by developing sp^2 -carbon COFs as photocatalysts. These COFs exhibited exceptional activity in producing H_2 upon irradiation with visible light. The efficiency is the best one among COFs and other porous materials reported to date. When comparing with amorphous conjugated polymers with the same chemical structure, the crystalline sp^2 -carbon COFs exhibited efficiency that is much superior to the amorphous analogues. These results demonstrate the importance of the crystalline structure of sp^2 -carbon COF in water splitting and hydrogen evolution, in which the ordered π -structure prevents exciton recombination and enables efficient separation of excitons into electrons and holes. In chapter 6, the author demonstrates the light-emitting functions of a series of sp^2 -carbon COFs. The phenyl vinylene-based AIE skeletons endow these COFs with bright orange-red luminescence and high quantum efficiency. Either dispersed solutions in common solvents systems or solid powder exhibited prominent light emitting property. Significantly, these COFs are highly stable in water, organic solvents, and acidic and basic solutions. These COFs kept their crystalline structures even upon exposure to air for more than a half year. Together with ordered layer and porous structures, these luminescent COFs serve as novel chemo- and biosensors.

In summary, through the three-year study, the author has developed a new strategy for the design and synthesis of a series of highly emissive and semiconducting COFs. Especially the discovery of sp^2 -carbon COFs opens a new molecular platform based on two-dimensional organic materials for exploring novel semiconducting, spin and magnetic functions.

Summary of the results of the doctoral thesis screening

本論文では、構成ユニットの分子設計および合成反応の開拓をベースに、蛍光発光性共有結合性有機骨格構造体の設計原理を突き止め、また、C=C結合で連結した sp^2 カーボン構造体の設計と合成を通じて、 sp^2 カーボン構造体ならではの半導体、スピンおよび蛍光特性を解明し、新奇な sp^2 カーボン共有結合性有機骨格構造体の開拓に成功した。

第一章はこれまでの共有結合性有機骨格構造体の分子設計、構造構築および機能発現を中心に記述している。第二章はホールと電子を共に高速伝導が可能な分子設計について記述している。強い電子アクセプターを用いて、さらに、非共役結合で骨格構造を構築することで電荷移動錯体の形成を抑制することが重要であることを突き止めた。この場合、ドナーとアクセプターは独立したカラム構造を形成し、ドナーカラムがホール伝導、アクセプターカラムが電子伝導を担う。第三章は蛍光発光性共有結合性有機骨格構造体の設計、合成および機能について記述している。会合により蛍光が強くなる π ユニットを用いて有機骨格構造体を合成し、優れた蛍光発光能を有することを見い出した。骨格構造の連結部に位置するボロンエステル結合がルイス酸として機能し、ルイス塩基であるアンモニアとの会合により蛍光が消光される。この系では、サブppm濃度のアンモニアも検出可能となった。第四章はC=C結合形成反応を開拓し、 sp^2 カーボンのみからなる有機骨格構造体の分子設計、合成および機能について記述している。様々な反応条件を検討し、さらに、長さの異なるリンカーを用いて、一連の sp^2 カーボンからなる有機骨格構造体を開拓した。結晶構造を同定するとともに、発達した共役構造を有することを見い出した。ヨウ素でドーピングすると電気伝導が1.2桁も向上されることを明らかにした。 sp^2 カーボン有機骨格構造体は極めて高いラジカル密度を有し、また、低温ではスピン秩序が生じて磁化率が著しく増大する。第五章は sp^2 カーボン有機骨格構造体を光増感剤として用いて、可視光による水素発生について記述している。 sp^2 カーボン有機骨格構造体は可視光で水を還元し、水素を発生できることを見いだした。結晶性と多孔性を兼備しているため、他のアモルファス類似物と比べて、優れた水素発生能を有することを明らかにした。第六章は sp^2 カーボン有機骨格構造体の蛍光発光機能について記述している。 sp^2 カーボン有機骨格構造体は有機溶媒、水、塩酸、水酸化ナトリウムなどにおいても安定に存在し、また、空気中に1年間においても結晶構造及び多孔構造が保たれていることを見いだした。これらの構造体は、様々な溶媒中および固体状態でも強く蛍光を出すことを明らかにした。第七章は全体の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、共有結合性有機骨格構造体の構築を通じて、蛍光発光および半導体機能を発現するための分子設計原理を明らかにした。審査においてJin氏の研究に対する情熱と努力も伺われた。新奇な共有結合性有機骨格構造体の合成と機能の開拓を通じて、新しい機能性分子を創出したことで、国際的にも高い水準の研究であると判定できる。以上の理由により、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。