

氏 名 Wu, Yang (吴 洋)

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1782 号

学位授与の日付 平成27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, Synthesis, and Functionalization of π -Electronic
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
准教授 鈴木 敏泰
准教授 正岡 重行
教授 前田 大光 立命館大学

論文内容の要旨
Summary of thesis contents

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 (2D and 3D) structures. From a synthetic point of view, COFs are intriguing scaffolds since they allow a new degree of control of porosity, composition and component positions. 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. This motivated me to explore the possibility of constructing functional COFs with novel π systems.

This thesis consists of the design, synthesis and functional exploration of novel π -electronic two-dimensional covalent organic frameworks, with an emphasis on the development of new π -electronic molecular frameworks.

In 2D COFs, the building blocks for the vertices and edges are covalently linked to form extended 2D polygon sheets that stack to constitute layered frameworks. This covalently linked and topologically crystallized 2D architecture merges two structural characters, i.e., periodic π arrays and ordered one-dimensional channels. The 2D COFs offer a unique platform for constructing periodic columnar π arrays of arenes, porphyrins, phthalocyanines, and thiophenes, which exhibit remarkable light-emitting, semiconducting, photoconductive, charge-transferring, and charge-separating properties. In addition, 2D COFs provide ordered one-dimensional (1D) channels whose size and shape can be tailored for gas adsorption and guest encapsulations.

In chapter 2, the author describes a protocol for the synthesis of a novel π -electronic mesoporous imine-based covalent organic framework (COF) using 1,3,6,8-tetrakis(*p*-formylphenyl)pyrene (TFPPy) and 2,6-diaminoanthracene (DAAn) as building blocks. This pyrene-anthracene COF (Py-An COF) with pyrene at the vertices and anthracene on the edges has high crystallinity, high porosity and high stability. These properties make Py-An COF a good material for potential applications in gas storage, gas separation, and heterogeneous catalysis.

In chapter 3, the author describes the development of π -electronic walls of 2D electronic COFs as catalytic beds to drive Diels-Alder reactions in neat water and under ambient conditions. The Py-An COF described in Chapter 2 was utilized as a heterogeneous catalyst for Diels-Alder reactions of 9-hydroxymethylanthracene and *N*-substituted maleimide derivatives. The Py-An COF exhibited the highest catalytic activities among the heterogeneous catalysts reported to date that work at elevated

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

temperatures. And the COF catalyst remains its crystallinity, porosity, stability, catalytic activity and morphology after four consecutive cycles. The results suggest a tremendous potential of COFs for achieving novel catalytic systems via π -array structural design.

The 2D COFs merge two structural characteristics, i.e., periodic π -columns and precise nano-channels, which allow chromophores to be located in two spatially separated domains, i.e. in the framework and nano-channels. This spatial configuration could potentially be exploited to promote the excitation energy transfer from the framework to nano-channels and enhance the luminescence of dyes in the nano-channels. In chapter 4, the author describes the synthesis and functions of a 2D π -electronic COF by introducing chromophore into the nano-channels. The framework and nano-channel was paired with an energy-donating and -accepting system, which lead to a light-harvesting and energy-transferring configuration. The highly ordered and densely packed π -skeletons of COF serve as an outstanding light-harvesting antenna to harvest photons and trigger an ultrafast and quantitative energy transfer to the acceptor molecules that are spatially confined in the nano-channel domains of the antenna COFs. The emission gradually changes from deep blue to light green and finally to brilliant yellow when the DCM content was increased. The author demonstrated the first example of light harvesting with π -electronic covalent organic frameworks.

In summary, this thesis consists of the design, synthesis and functionalization of π -electronic 2D covalent organic frameworks. This thesis focused on developing new strategies for exploring COFs structures especially their unique π -Columns and 1D Channels. On the basis of the characterization of their properties, π -electronic 2D COF can be developed to be heterogeneous catalysts with high catalytic activity and reusability or outstanding light-harvesting antenna by encapsulation of guest molecules into 1D channels. It is believed that this thesis may not only inspire the synthesis of new π -electronic 2D COFs with ideal building units, but also greatly facilitate the development of COFs as heterogeneous catalysts or light-harvesting antenna by their rational design with π -electronic molecular frameworks and pores.

Summary of the results of the doctoral thesis screening

本論文では新奇な共有結合性有機骨格構造体の構築を目的として、とくに π 骨格の分子設計をベースに新しい 2 次元高分子の合成を行い、特異な触媒および光捕集機能の開拓に成功した。

第一章は 2 次元高分子および共有結合性有機骨格構造体の構造設計および機能発現を中心に、これまでの例をもとに合成反応や触媒機能、光機能、電子機能などについて記述している。第二章はアントラセンからなる 2 次元高分子および共有結合性有機骨格構造体を合成し、積層することによって形成されたチャンネル π 壁における C-H $\cdots\pi$ 相互作用を活かすことにより、規則正しい構造を有する π 壁を触媒床としての機能開拓について記述している。この場合、イミン結合を用いて安定性の極めて高い共有結合性有機骨格構造体を合成し、1 次元ナノチャンネルが基質であるアントラセンを液相から濃縮できることを見いだした。さらに、チャンネル表面に配列された C-H ユニットが取り込まれたアントラセン誘導体との間で C-H $\cdots\pi$ 相互作用を誘起し、これらの C-H $\cdots\pi$ 相互作用をもとに Diels-Alder 反応の触媒として機能することを突き止めた。とくに、通常では高温で行われる Diels-Alder 反応を室温下で効率よく進行させることを可能とした。水を反応溶媒とした効率的な反応システムを構築し、さまざまな反応物を用いて幅広い適応性を検討した。さらに、共有結合性有機骨格構造体の再利用について検討し、高い触媒活性を維持したまま何度も再利用できることを見いだした。第三章は高度発達した π システムを有する共有結合性有機骨格構造体を設計し、優れた光捕集アンテナとしての機能開拓および光励起エネルギー伝達システムの構築について記述している。ピレンユニットを有する共有結合性有機骨格構造体を合成し、その骨格および多孔構造を X 線構造解析や窒素ガス吸着、元素分析などを用いて解明した。ピレンユニットを励起することによってピレンからなる共有結合性有機骨格構造体は強い青色蛍光を発光することを見いだした。ピレン共有結合性有機骨格構造体をエネルギードナーとして、また、エネルギーアクセプターとして 4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン (DCM) を用いてエネルギードナー・アクセプターシステムの構築を検討した。ピレン共有結合性有機骨格構造体の溶液に、DCM を加えたところ、もとの青色蛍光が消光され、その代わりに DCM からの強い赤色蛍光が観察された。さらに、時間分解分光法を用いて蛍光寿命を計測し、ピレン共有結合性有機骨格構造体から DCM への高速エネルギー移動が起きていることを明らかにした。また、異なる溶媒系におけるエネルギー移動を検討し、DCM の量に依存してさまざまな蛍光色を有するエネルギー移動システムの構築に成功した。第四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、新奇な共有結合性有機骨格構造体の構築を目的として、 π 骨格構造の設計と制御を通じて、特異な触媒機構や光捕集アンテナ機能の開拓に成功した。種々の新しい共有結合性有機骨格構造体の合成とその

(別紙様式 3)
(Separate Form 3)

機能開拓を通じて、新しい機能材料を創出したことで、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。