

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2013-540760
(P2013-540760A)

(43) 公表日 平成25年11月7日 (2013.11.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 487/22 (2006.01)	C O 7 D 487/22	4 C O 5 O
C O 7 F 5/04 (2006.01)	C O 7 F 5/04 C S P C	4 G 1 4 O
C O 1 B 3/00 (2006.01)	C O 1 B 3/00 B	4 H O 4 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 80 頁)

(21) 出願番号 特願2013-530415 (P2013-530415)	(71) 出願人 500445295 ザ レジェンツ オブ ザ ユニヴァース ティ オブ カリフォルニア アメリカ合衆国 94607-5200 カリフォルニア州 オークランド フラン クリン ストリート 1111 フィフス フロア
(86) (22) 出願日 平成23年9月27日 (2011. 9. 27)	(74) 代理人 100091096 弁理士 平木 祐輔
(85) 翻訳文提出日 平成25年5月23日 (2013. 5. 23)	(74) 代理人 100118773 弁理士 藤田 節
(86) 国際出願番号 PCT/US2011/053423	(74) 代理人 100122389 弁理士 新井 栄一
(87) 国際公開番号 W02012/082213	(74) 代理人 100111741 弁理士 田中 夏夫
(87) 国際公開日 平成24年6月21日 (2012. 6. 21)	
(31) 優先権主張番号 61/386, 927	
(32) 優先日 平成22年9月27日 (2010. 9. 27)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 伝導性の開骨格

(57) 【要約】

本開示は、全般的に、伝導性の共有結合性有機骨格を含む材料に関する。本開示は、ガス分子を貯蔵及び分離するのに有用な材料並びにセンサーにも関する。

【選択図】 図 2 A

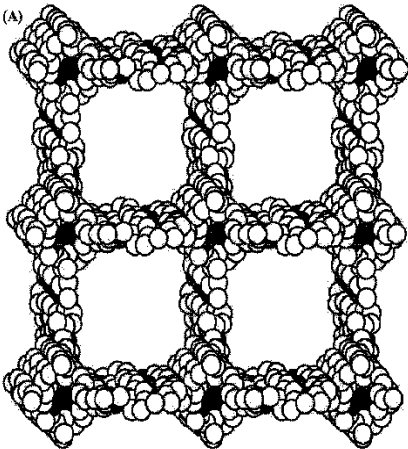


Figure 2A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

各コアが少なくとも1個の連結部分に対して少なくとも1個の共有結合を形成する複数のコアを含む伝導性の共有結合性有機骨格(COF)であって、伝導性のコア部分及び/又は伝導性の連結部分を含むCOF。

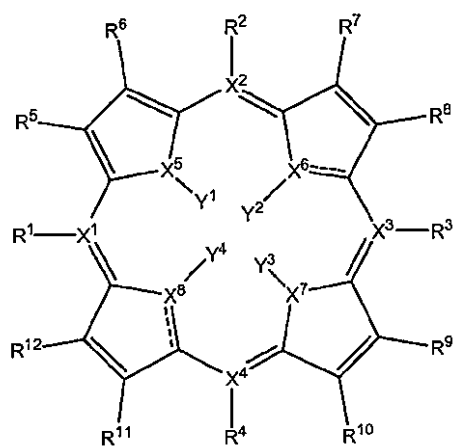
【請求項 2】

1個以上のコアが、実質的に平面であり、1個以上の置換若しくは非置換アリール、置換若しくは非置換芳香族複素環、置換若しくは非置換アルケン、又はそれらの組合せを含有する、請求項1に記載の伝導性COF。

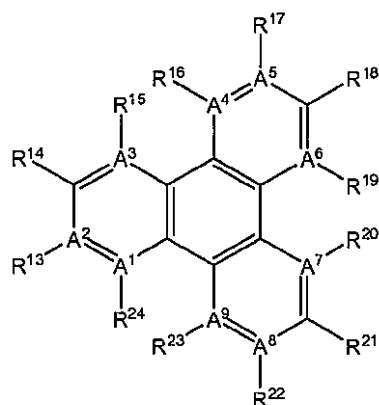
【請求項 3】

1個以上のコアが、式I、II、III、IV、及びV:

【化 1】



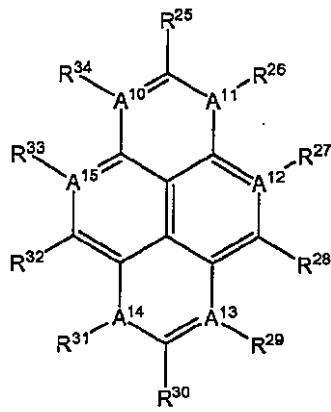
(I)



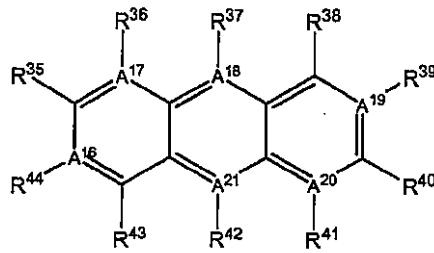
(II)

10

20

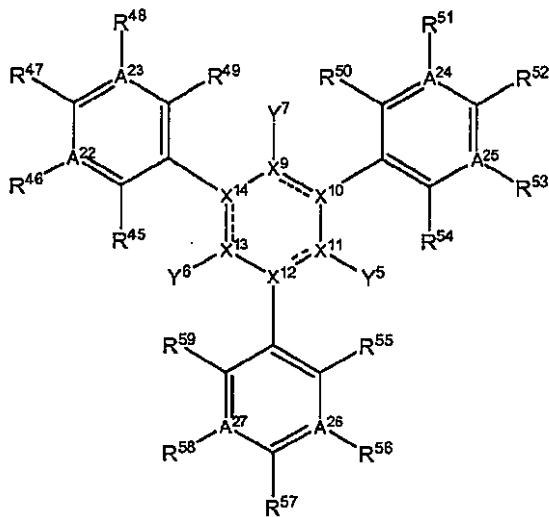


(III)



(IV)

, 及び



(V)

からなる群から選択される構造を有し、式中、

$R^1 \sim R^{59}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_{20})$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、置換複素環からなる群から選択され、 R^5 及び R^6 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^7 及び R^8 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^9 及び R^{10} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^{11} 及び R^{12} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成しており；

$X^1 \sim X^{13}$ は、独立して、炭素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、及び窒素からなる群から選択され；

$Y^1 \sim Y^7$ は、独立して、H、D、及びFGからなる群から選択され；

$A^1 \sim A^{27}$ は、独立して、C、N、Si及びPからなる群から選択され；

ただし、Xは、Y、又は $R^1 \sim R^4$ に結合することによりその最大原子価を超過することはできず；

Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない、

請求項1に記載の伝導性COF。

【請求項4】

10

20

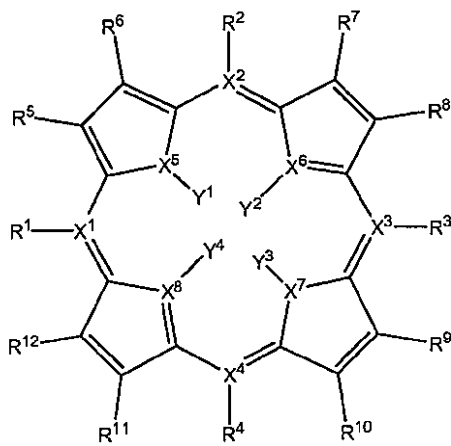
30

40

50

1個以上のコアが、式I:

【化2】



(I)

の構造を有し、式中、

R¹ ~ R¹²は、独立して、H、D、FG、(C₁ ~ C₆)アルキル、置換(C₁ ~ C₆)アルキル、(C₁ ~ C₆)アルケニル、置換(C₁ ~ C₆)アルケニル、(C₁ ~ C₆)アルキニル、置換(C₁ ~ C₆)アルキニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキル、ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルケニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルケニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキニル、(C₁ ~ C₆)シクロアルキル、置換(C₁ ~ C₆)シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、置換複素環からなる群から選択され、R⁵及びR⁶は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成しており、R⁷及びR⁸は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成しており、R⁹及びR¹⁰は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成しており、R¹¹及びR¹²は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成しており；

X¹ ~ X⁸は、独立して、炭素及び窒素からなる群から選択され；

Y¹ ~ Y⁴は、独立して、H、D、及びFGからなる群から選択され；

ただし、Xは、Y、又はR¹ ~ R⁴に結合することによりその最大原子価を超過することはできない、

請求項3に記載の伝導性COF。

【請求項5】

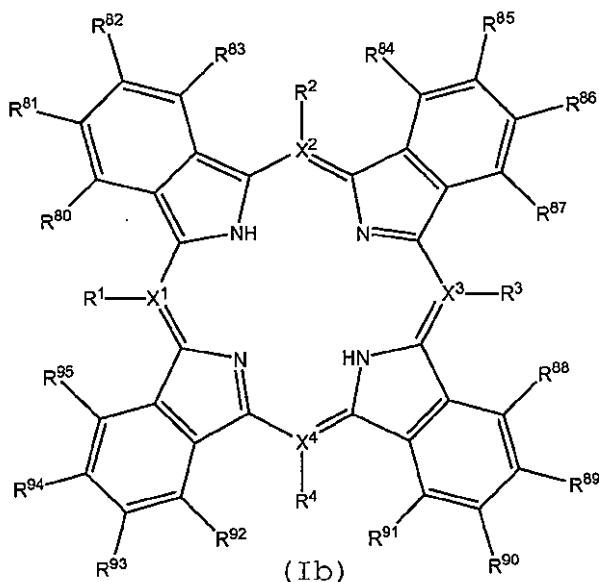
1個以上のコアが、式Ib:

10

20

30

【化 3】



10

の構造を有し、式中、

$R^1 \sim R^4$ 、 $R^{80} \sim R^{95}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_6)$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環からなる群から選択され；

20

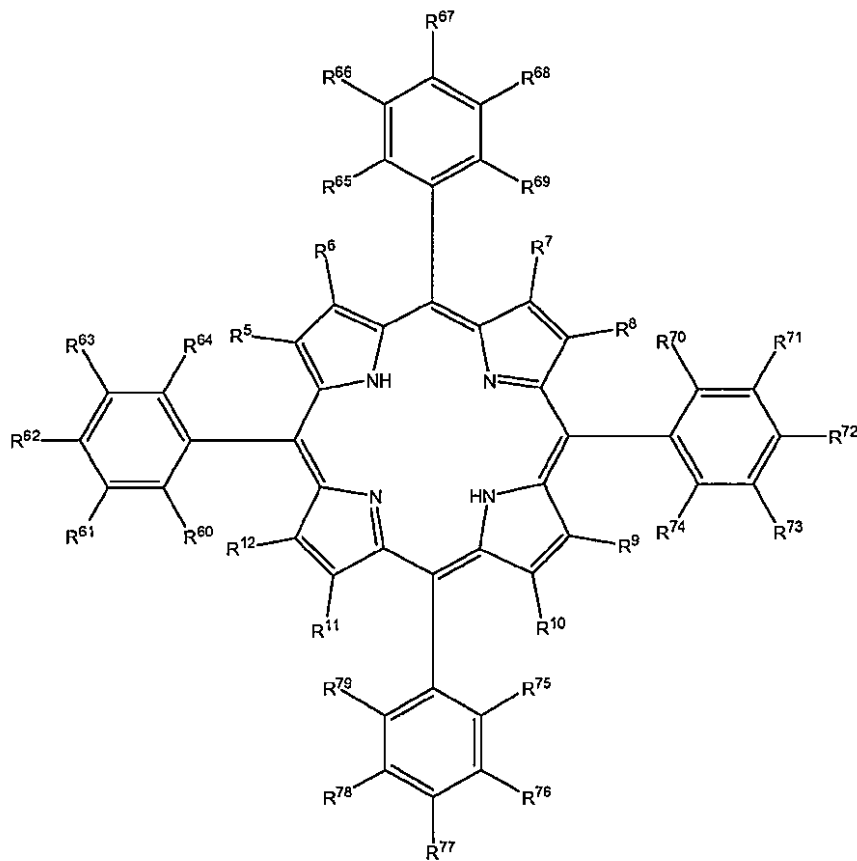
$X^1 \sim X^4$ は、独立して、炭素及び窒素からなる群から選択され；

ただし、Xは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない、請求項4に記載の伝導性COF。

【請求項 6】

1個以上のコアが、式1a:

【化 4】



(Ia)

の構造を有し、式中、

$R^1 \sim R^{12}$ 、 $R^{60} \sim R^{79}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_6)$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ シクロアルキル、アリー

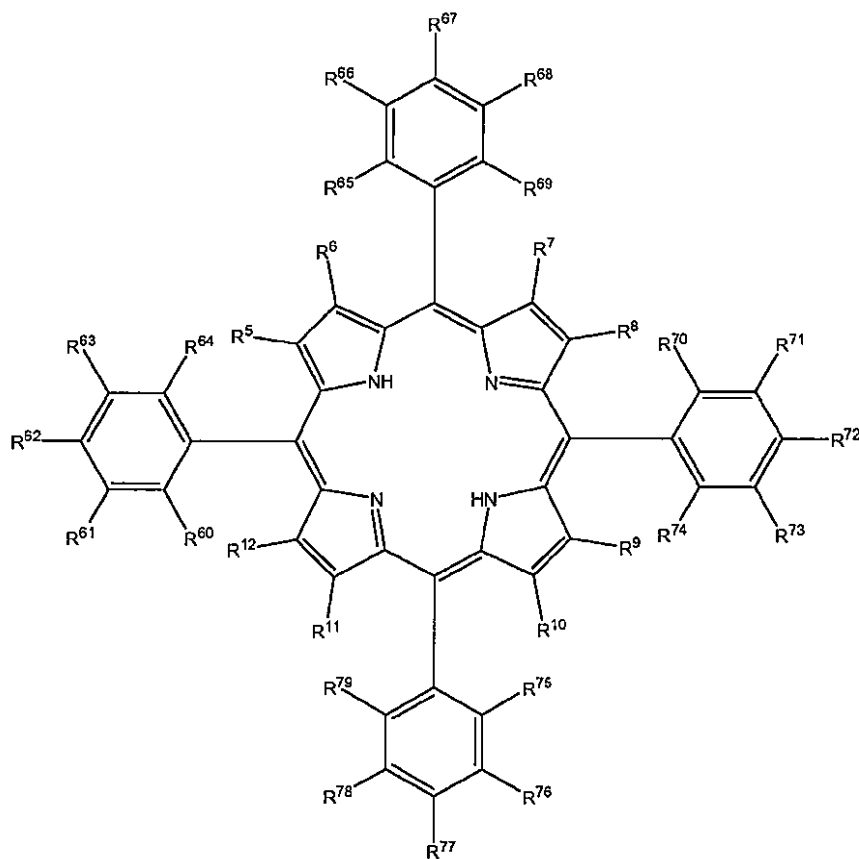
ル、置換アリール、複素環、置換複素環からなる群から選択され、 R^5 及び R^6 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^7 及び R^8 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^9 及び R^{10} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^{11} 及び R^{12} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環からなる群から選択される置換又は非置換環を形成している、

請求項4に記載の伝導性COF。

【請求項 7】

1個以上のコアが、式Ia:

【化 5】



(Ia)

の構造を有し、式中、

$R^1 \sim R^{12}$ 、 $R^{60} \sim R^{61}$ 、 $R^{63} \sim R^{66}$ 、 $R^{68} \sim R^{71}$ 、 $R^{73} \sim R^{76}$ 、 $R^{78} \sim R^{79}$ は、Hであり、 R^{62} 、 R^{67} 、 R^{72} 、及び R^{77} は、FGである、請求項6に記載の伝導性COF。

【請求項 8】

1個以上のコアが、少なくとも1個のヘテロ原子を含有する連結クラスターを有する、請求項1に記載の伝導性COF。

【請求項 9】

ヘテロ原子が、B、O、N、S、Si、P、Al、F、Cl、Br、及びIからなる群から選択される、請求項8に記載の伝導性COF。

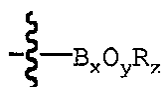
【請求項 10】

ヘテロ原子が、B、及びNからなる群から選択される、請求項9に記載の伝導性COF。

【請求項 11】

少なくとも1個の連結クラスターが、式

【化 6】



を有し、式中、 x は、1～2の数であり、 y は、1～8の数であり、 z は、1～8の数であり、 R は、H、D、及びFGからなる群から選択される、請求項8に記載の伝導性COF。

【請求項 12】

1個以上の連結部分が、1個以上の置換又は非置換環が含有される有機系の主鎖を有し；これらの環の1個以上は、さらなる置換若しくは非置換の炭化水素及び複素環基、又はそれらの組合せを含めた1個以上の官能基でさらに置換されており；連結部分が少なくとも1

10

20

30

40

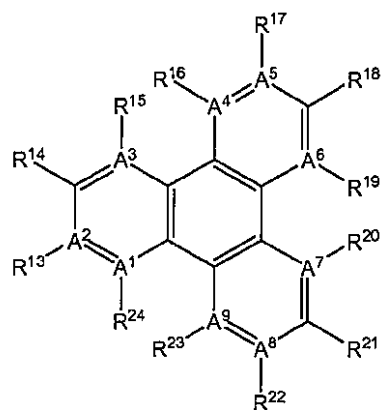
50

個の連結クラスターを含有する、請求項1に記載の伝導性COF。

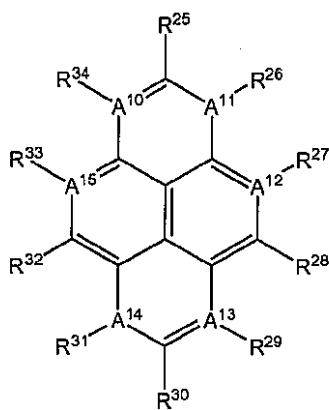
【請求項 1 3】

1個以上の連結部分が、式II、III、IV、V、VII、VIII、IX、及びX:

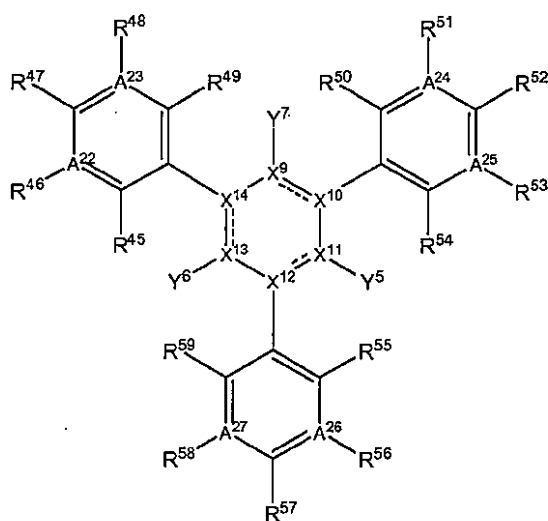
【化 7】



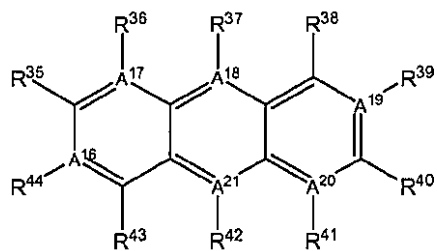
(II)



(III)



(V)



(IV)

10

20

30



40

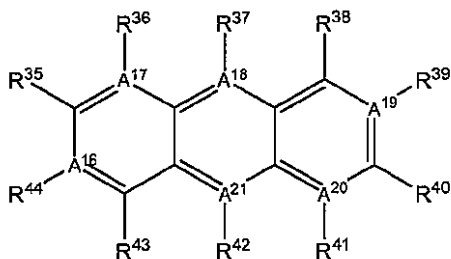
50

ただし、Xは、Yに結合することによりその最大原子価を超過することはできず；
Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない、
請求項1に記載の伝導性COF。

【請求項 1 3】

1個以上の連結部分が、式IV:

【化 8】



(IV)

10

の構造を有し、式中、

$A^{16} \sim A^{21}$ は、独立して、C又はNのいずれかであり；

$R^{35} \sim R^{44}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、
ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、
置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、
 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、
複素環、及び置換複素環からなる群から選択され；

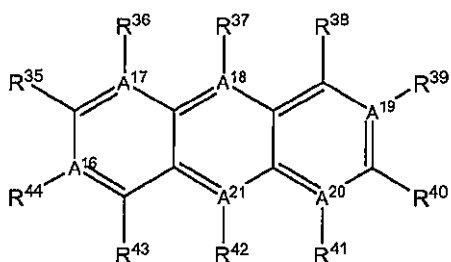
20

ただし、Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない、
請求項12に記載の伝導性COF。

【請求項 1 4】

1個以上の連結部分が、式IV:

【化 9】



(IV)

30

の構造を有し、式中、

$A^{16} \sim A^{21}$ は、Cであり；

$R^{36} \sim R^{48}$ 、 $R^{41} \sim R^{43}$ は、Hであり；

R^{35} 、 R^{44} 、 $R^{39} \sim R^{40}$ は、FGである、

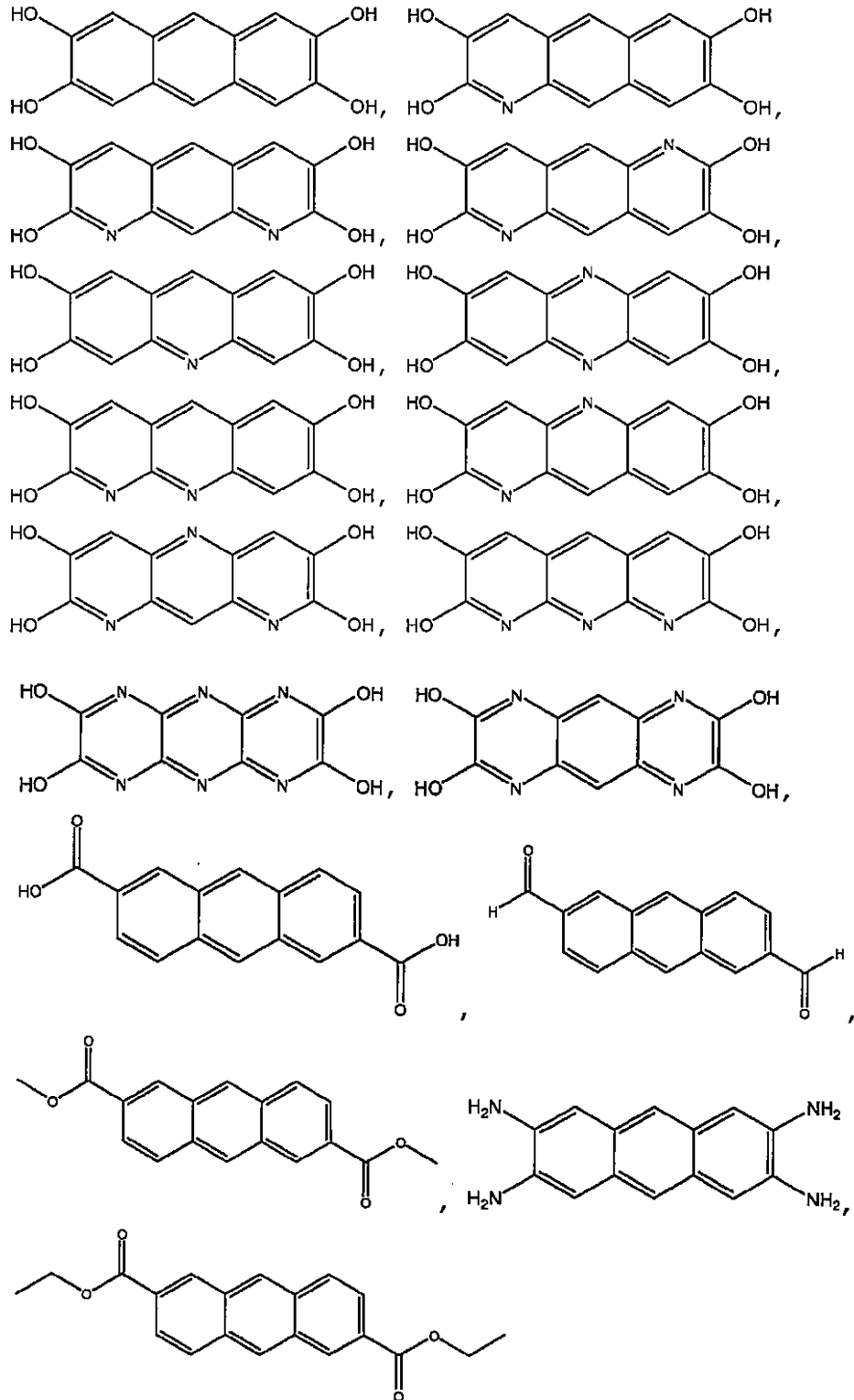
40

請求項13に記載の伝導性COF。

【請求項 1 5】

1個以上の連結部分が、

【化 1 0】



10

20

30

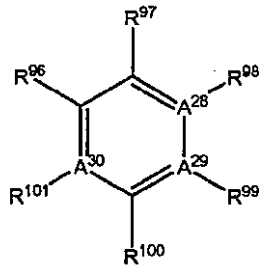
40

からなる群から選択される構造を有する、請求項14に記載の伝導性COF。

【請求項 1 6】

1個以上の連結部分が、式VII:

【化 1 1】



(VII)

10

の構造を有し、式中、

A²⁸ ~ A³⁰は、独立して、C又はNのいずれかであり；

R⁹⁶ ~ R¹⁰¹は、独立して、H、D、FG、(C₁ ~ C₆)アルキル、置換(C₁ ~ C₆)アルキル、(C₁ ~ C₆)アルケニル、置換(C₁ ~ C₆)アルケニル、(C₁ ~ C₆)アルキニル、置換(C₁ ~ C₆)アルキニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルケニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルケニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキニル、(C₁ ~ C₈)シクロアルキル、置換(C₁ ~ C₈)シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環からなる群から選択され；

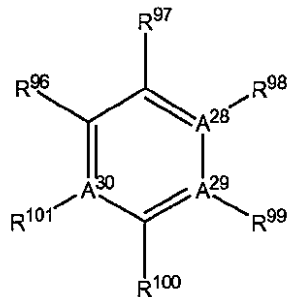
ただし、Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない、請求項13に記載の伝導性COF。

20

【請求項 1 7】

1個以上の連結部分が、式VII：

【化 1 2】



(VII)

30

の構造を有し、式中、

A²⁸ ~ A³⁰は、Cであり；

R⁹⁶、R⁹⁸ ~ R⁹⁹、R¹⁰¹は、独立して、H又はDのいずれかであり；

R⁹⁷及びR¹⁰⁰は、FGである、

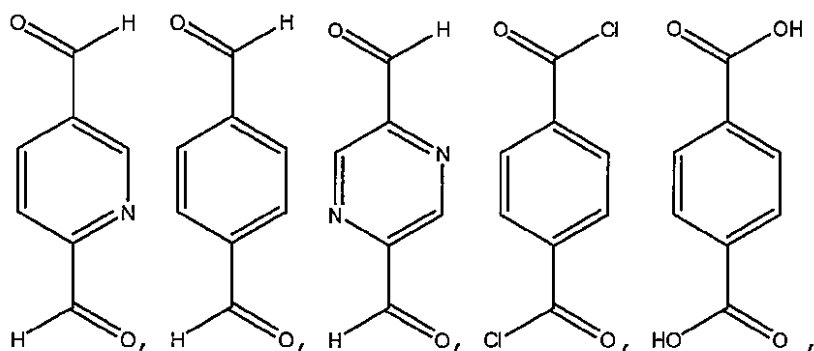
請求項16に記載の伝導性COF。

【請求項 1 8】

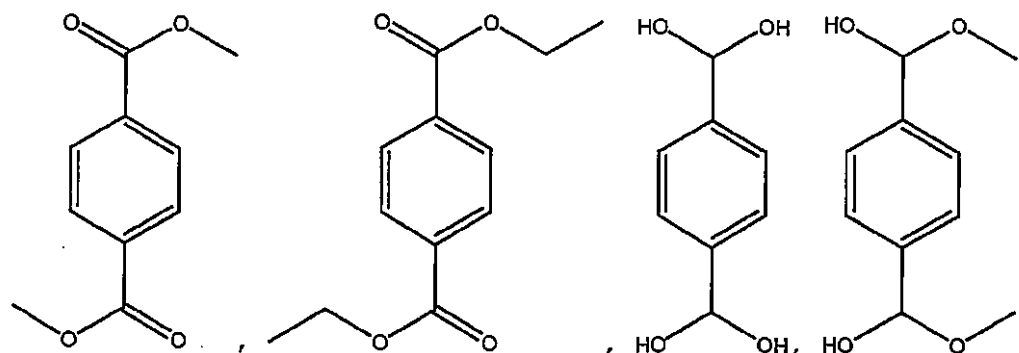
1個以上の連結部分が、

40

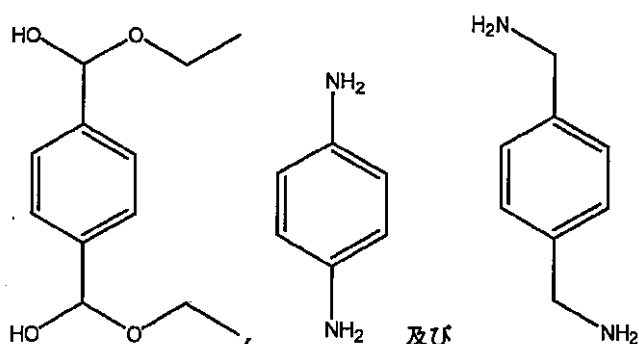
【化 1 3】



10



20



30

からなる群から選択される構造を有する、請求項17に記載の伝導性COF。

【請求項 1 9】

1個以上の連結部分が、少なくとも1個のヘテロ原子を含有する連結クラスターを有する、請求項1に記載の伝導性COF。

【請求項 2 0】

ヘテロ原子が、B、O、N、S、Si、P、Al、F、Cl、Br、及びIからなる群から選択される、請求項19に記載の伝導性COF。

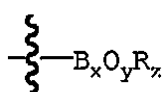
【請求項 2 1】

ヘテロ原子が、B、O、及びNからなる群から選択される、請求項20に記載の伝導性COF。

【請求項 2 2】

少なくとも1個の連結クラスターが、式

【化 1 4】



を有し、式中、xは、1～2の数であり、yは、1～8の数であり、zは、1～8の数であり、Rは、H、D、及びFGからなる群から選択される、請求項21に記載の伝導性COF。

【請求項 2 3】

連結クラスターが、ハロゲン化アシル、ハロゲン化物、エステル、カルボン酸、アミン、ヒドロキシル、エーテル、及びアミドからなる群から選択される、請求項19に記載の伝

50

導性COF。

【請求項 2 4】

金属又は伝導性の部分を含むように合成後官能化される、請求項1に記載の伝導性有機骨格。

【請求項 2 5】

少なくとも $3.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の正孔伝導移動度を有する、請求項1に記載の伝導性有機骨格。

【請求項 2 6】

少なくとも $8.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の正孔伝導移動度を有する、請求項25に記載の伝導性有機骨格。

10

【請求項 2 7】

電荷を少なくとも $75\mu\text{s}$ 保持することができる、請求項1に記載の伝導性有機骨格。

【請求項 2 8】

請求項1に記載の伝導性有機骨格を含むフレキシブルディスプレイ。

【請求項 2 9】

請求項1に記載の伝導性有機骨格を含む半導体。

【請求項 3 0】

請求項1に記載の伝導性有機骨格を含むガス貯蔵デバイス。

【請求項 3 1】

請求項1に記載の伝導性有機骨格を含む化学センサー。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

連邦政府支援の研究に関する声明

本発明は、米国国防省、国防脅威削減局により認められた補助金番号HDTRA1-08-1-0023及び米国エネルギー省により認められた補助金番号DE-FG36-05G015001の政府の支援を得てなされたものである。政府は、本発明に一定の権利を有する。

【0 0 0 2】

関連出願の相互参照

本出願は、その開示を参照により本明細書に組み込む2010年9月27日出願の米国仮出願第61/386,927号の優先権を主張するものである。

30

【0 0 0 3】

技術分野

本出願は、全般的に、有機骨格を含む多孔質材料に関する。本出願は、ガス分子を貯蔵及び分離するための伝導性の材料として有用な材料、並びに該骨格に基づいたセンサーにも関する。

【背景技術】

【0 0 0 4】

工業的用途、例えば、ガス貯蔵、分離、触媒及び伝導性の材料などにおいて多孔質材料がますます要求されてきた。無機又は有機金属多孔質材料に優る有機多孔質材料の利点の一部としては、低分子量、官能化のし易さ、及び一般に良好な動力学的安定性を有することが挙げられる。さらに、有機多孔質材料は、類似の骨格より環境に優しい。

40

【0 0 0 5】

ポリマー構造に多孔性を導入するための現在の方法は、主に、特定の条件下でポリマーを加工すること、又はコロイド系からポリマーを調製することに基づいている。全てのガラス状ポリマーは、多少の空隙空間(自由体積)を含有しているが、これは、通常、全体積の5%未満である。強固な構造を有する一部のガラス状ポリマーについては、ガラス転移温度未満の溶融状態からの急速な冷却により、又は膨張したガラス状ポリマーからの急速な溶媒除去により、最大で20%のさらなる自由体積の「凍結(freeze-in)」が可能である。自由体積が大きいポリマーが、ガス又は液体のいずれかを輸送するための工業用の膜におい

50

て現在使用されている。しかし、これらの材料内の空隙は、相互に連続しておらず、したがって、気体吸着により求める利用可能な表面積が小さいことを示す。さらに、この細孔構造は不規則であり、均一ではない。

【 0 0 0 6 】

別の既存のクラスの多孔質有機材料としては、嵩高い置換基を含有するポリアセチレンが挙げられる。ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)(「PTMSP」)の高いガス透過性は、1983年から観察されてきた。この材料は、大きい自由体積(約30%)を含有しており、ガス又は水から有機化合物を分離することができた。PTMSPの安定性は、不均一な細孔構造、熱、酸素、放射線、若しくは紫外線、又は上記の任意の組合せへの曝露が原因の、その微細孔性の急速な低下により制限される。

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

近来、固有の微細孔性を有するポリマー(PIM)が、有機ポリマーとしては例外的な多孔性を有することが示された。気体吸着により測定したところ、PIMは、比較的大きな表面積($430 \sim 850 \text{ m}^2/\text{g}$)を有することが報告された。PIMは、空間における効率的な充填を阻害するそれらの非常に強固かつ回旋状の分子構造に起因して多孔性である可能性が高い。しかし、PIMは、低圧で顕著なヒステリシスを示す。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

20

本開示は、一つ以上のタイプのコア及び一つ以上のタイプの連結部分が含有される電気又はプロトン伝導性の有機共有結合性開骨格を提供する。

【 0 0 0 9 】

特定の実施形態において、本明細書に開示の共有結合性有機骨格(COF)は、各コアが少なくとも1個の連結部分に対して少なくとも1個の共有結合を形成する複数のコアを含み、COFは、伝導性のコア部分及び/又は伝導性の連結部分を含む。

【 0 0 1 0 】

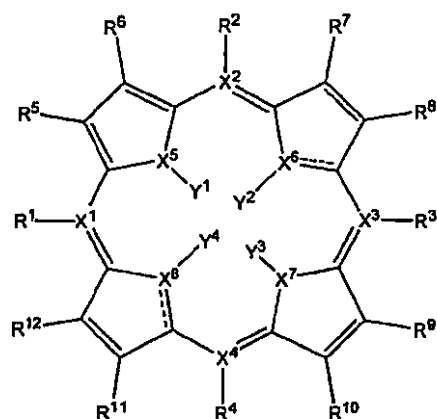
さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、実質的に平面であり、1個以上の置換若しくは非置換アリール、置換若しくは非置換芳香族複素環、置換若しくは非置換アルケン、又はそれらの組合せを含有する1個以上のコアを含有する。

30

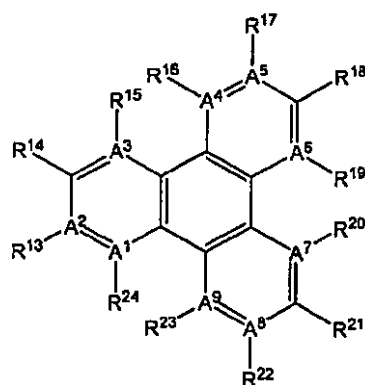
【 0 0 1 1 】

さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式I、II、III、IV、及びV:

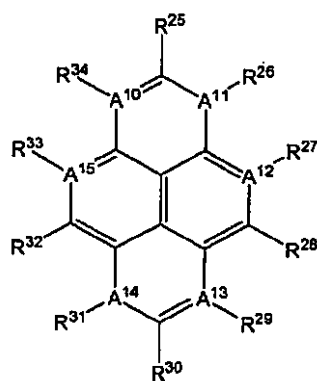
【化 1】



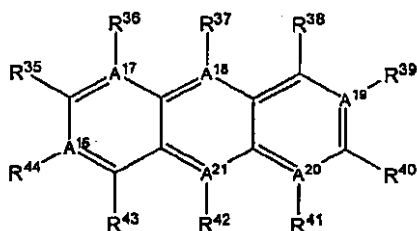
(I)



(II)

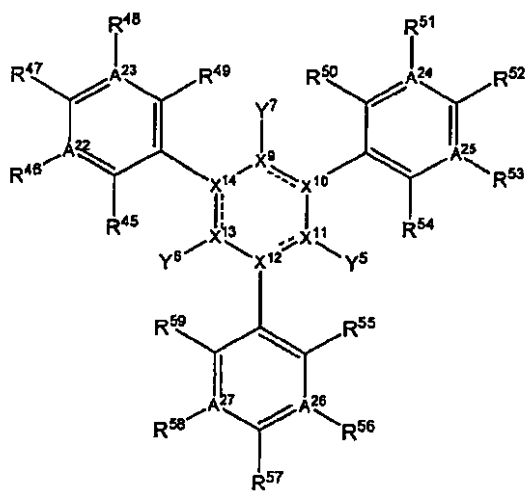


(III)



(IV)

, 及び



(V)

【 0 0 1 2 】

を含む群から選択される構造を有する1個以上のコアを含有し、式中、

$R^1 \sim R^{59}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_{20})$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、置換複素環を含む群から選択され、 R^5 及び R^6 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環

10

20

30

40

50

を形成しており、 R^7 及び R^8 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^9 及び R^{10} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^{11} 及び R^{12} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、

$X^1 \sim X^{13}$ は、独立して、炭素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、及び窒素を含む群から選択され、

$Y^1 \sim Y^7$ は、独立して、H、D、及びFGを含む群から選択され、

$A^1 \sim A^{27}$ は、独立して、C、N、Si及びPを含む群から選択され、

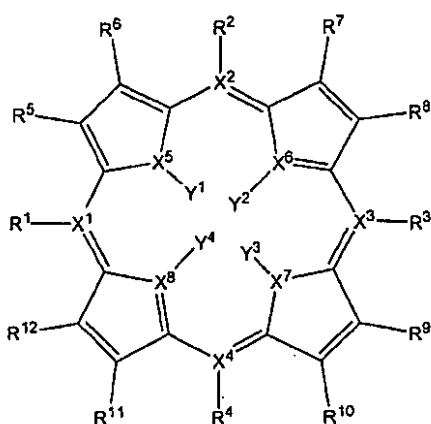
ただし、Xは、Y、又は $R^1 \sim R^4$ に結合することによりその最大原子価を超過することはできず、

Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【0013】

特定の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式I:

【化2】



(I)

【0014】

の構造を有する1個以上のコアを有し、式中、

$R^1 \sim R^{12}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_6)$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、置換複素環を含む群から選択され、 R^5 及び R^6 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^7 及び R^8 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^9 及び R^{10} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^{11} 及び R^{12} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、

$X^1 \sim X^8$ は、独立して、炭素及び窒素を含む群から選択され、

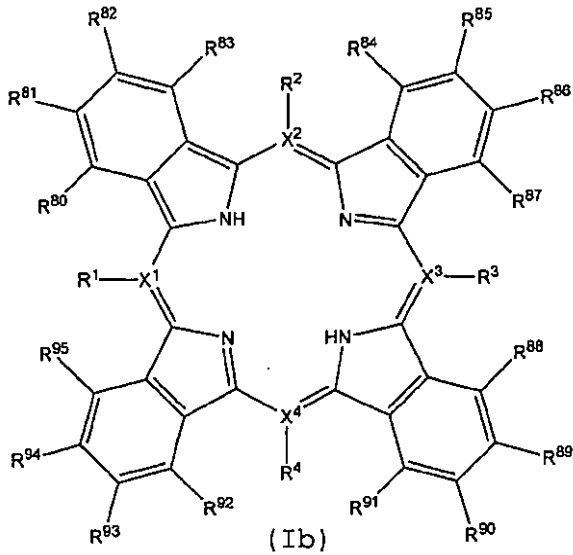
$Y^1 \sim Y^4$ は、独立して、H、D、及びFGを含む群から選択され、

ただし、Xは、Y、又は $R^1 \sim R^4$ に結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【0015】

別の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式Ib:

【化 3】



10

【 0 0 1 6 】

の構造を有する1個以上のコアを有し、式中、

$R^1 \sim R^4$ 、 $R^{80} \sim R^{95}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_6)$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

20

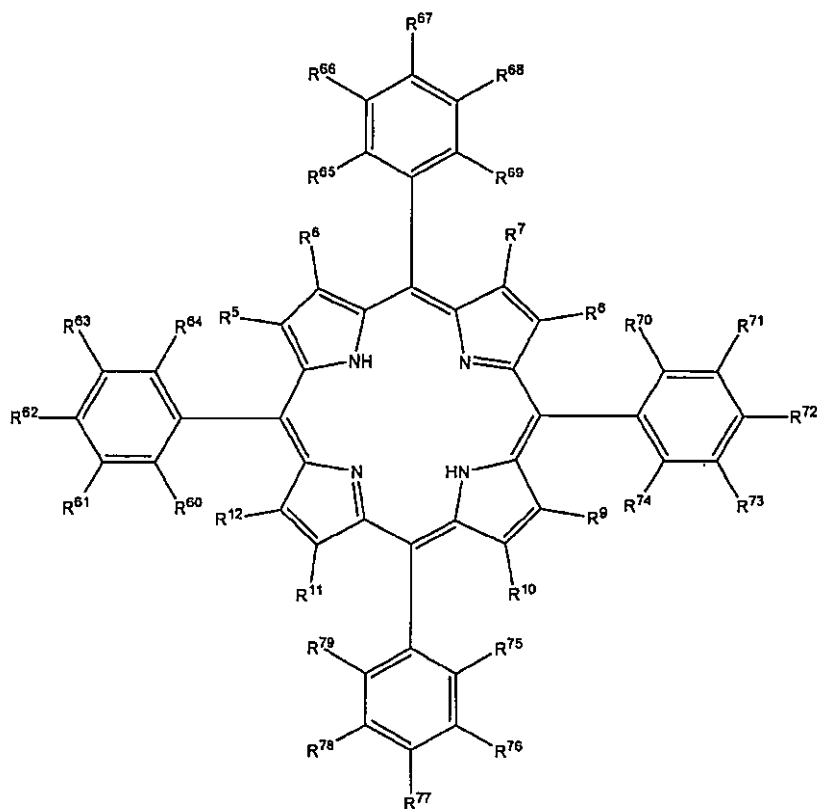
$X^1 \sim X^4$ は、独立して、炭素及び窒素を含む群から選択され；

ただし、Xは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【 0 0 1 7 】

さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式1a：

【化 4】



(Ia)

【0018】

の構造を有する1個以上のコアを有し、式中、

$R^1 \sim R^{12}$ 、 $R^{60} \sim R^{79}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_6)$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ シクロアルキル、アリー

ル、置換アリール、複素環、置換複素環を含む群から選択され、 R^5 及び R^6 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^7 及び R^8 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^9 及び R^{10} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^{11} 及び R^{12} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成している。

【0019】

さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式Ia:

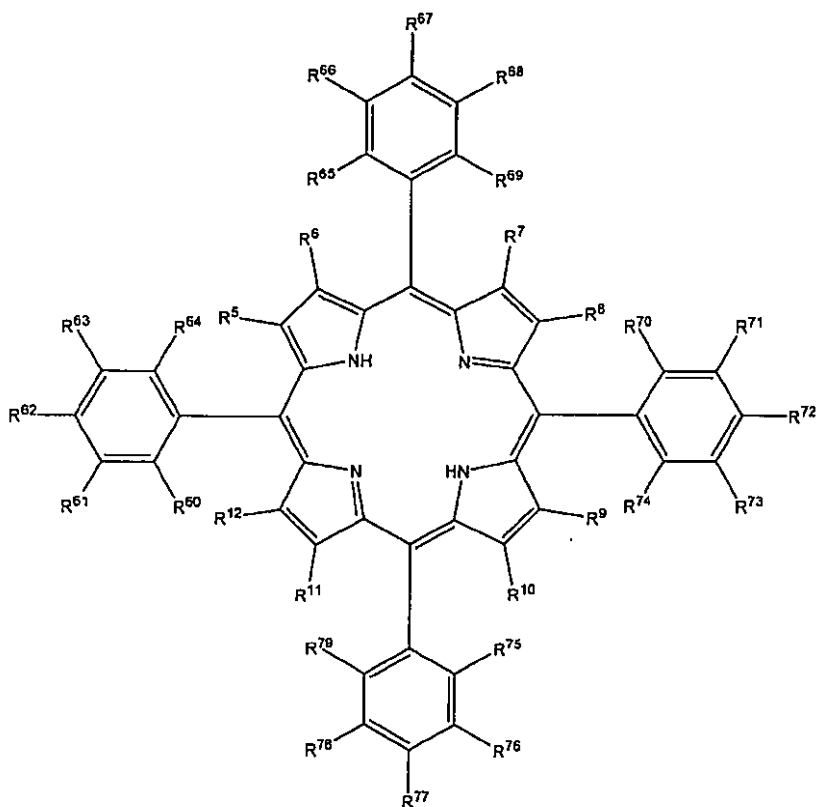
10

20

30

40

【化5】



(Ia)

【0020】

の構造を有する1個以上のコアを有し、式中、

$R^1 \sim R^{12}$ 、 $R^{60} \sim R^{61}$ 、 $R^{63} \sim R^{66}$ 、 $R^{68} \sim R^{71}$ 、 $R^{73} \sim R^{76}$ 、 $R^{78} \sim R^{79}$ は、Hであり、 R^{62} 、 R^{67} 、 R^{72} 、及び R^{77} は、FGである。

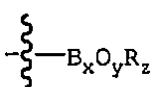
【0021】

さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、少なくとも1個のヘテロ原子を含む連結クラスターを有する1個以上のコア及び/又は連結部分を有する。別の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、B、O、N、S、Si、P、Al、F、Cl、Br、及びIを含む群から選択されるヘテロ原子を含む連結クラスターを有する1個以上のコア及び/又は連結部分を有する。さらに別の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、B、O及びNを含む連結クラスターを有する1個以上のコア及び/又は連結部分を有する。

【0022】

特定の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式

【化6】



【0023】

を有する連結クラスターを有する1個以上のコア及び/又は連結部分を有し、式中、xは、1～2の数であり、yは、1～8の数であり、zは、1～8の数であり、Rは、H、D、及びFGを含む群から選択される。

【0024】

別の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、1個以上の置換又は非置換環が含まれる有機系の主鎖を有する1個以上の連結部分を含有し；これらの環の1個以上は、さらなる置換若しくは非置換の炭化水素及び複素環基、又はそれらの組合せを含めた1個以上の官能基でさらに置換されており；連結部分は、少なくとも1個の連結クラスターを含有する

10

20

30

40

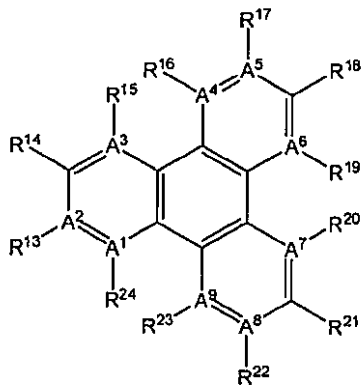
50

。

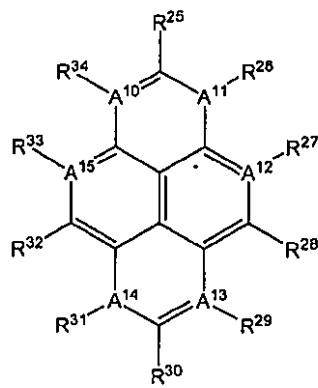
【 0 0 2 5 】

さらに別の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式II、III、IV、V、VII、VIII、IX、及びX:

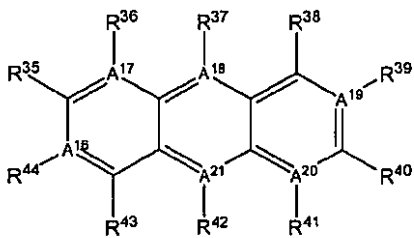
【 化 7 】



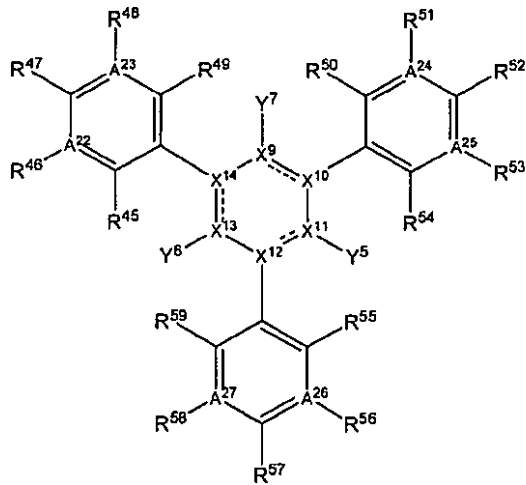
(II)



(III)



(IV)

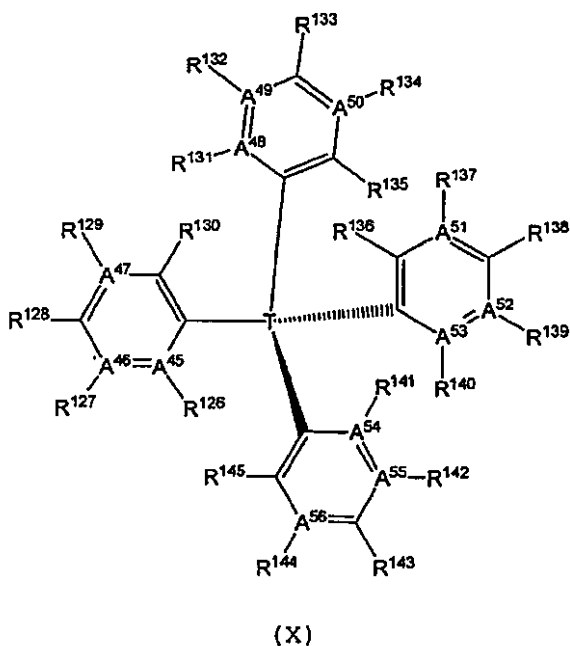
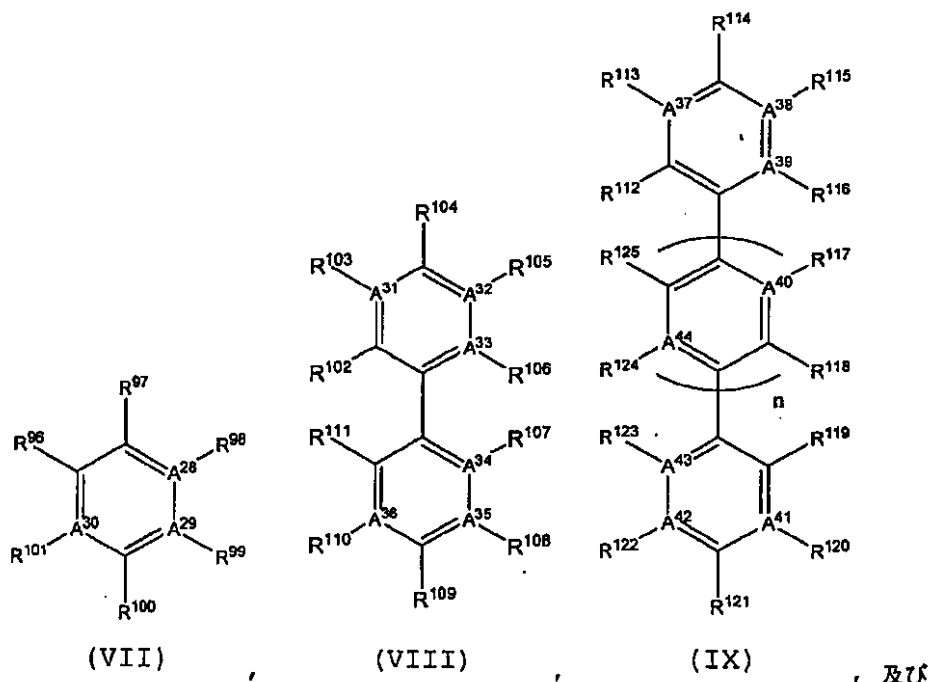


(V)

10

20

30



【 0 0 2 6 】

を含む群から選択される構造を有する1個以上の連結部分を有し、式中、

$A^1 \sim A^{56}$ は、独立して、C、Si、N及びPを含む群から選択され；

n は、1～8の数であり；

Tは、四面体分子構造をとることができる原子、四面体基、及び四面体クラスターを含む群から選択され；

$R^{13} \sim R^{145}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_{20})$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

$X^9 \sim X^{14}$ は、独立して、炭素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、及び窒素を含む群から選択され；

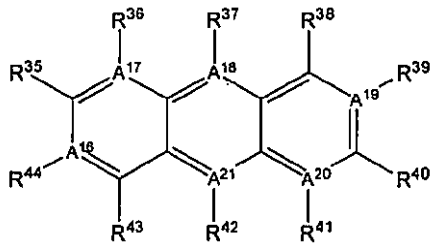
$Y^5 \sim Y^7$ は、独立して、H、D、及びFGを含む群から選択され；

ただし、Xは、Yに結合することによりその最大原子価を超過することはできず；
Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【 0 0 2 7 】

特定の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式IV:

【 化 8 】



(IV)

10

【 0 0 2 8 】

の構造を有する1個以上の連結部分を有し、式中、

$A^{16} \sim A^{21}$ は、独立して、C又はNのいずれかであり；

$R^{35} \sim R^{44}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、
ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、
置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、
置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、
 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、
複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

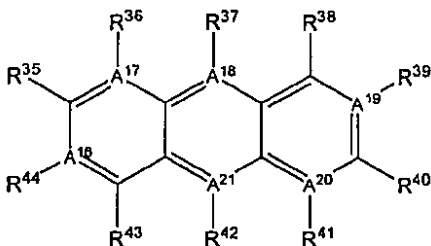
20

ただし、Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【 0 0 2 9 】

さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式IV:

【 化 9 】



(IV)

30

【 0 0 3 0 】

の構造を有する1個以上の連結部分を有し、式中、

$A^{16} \sim A^{21}$ は、Cであり；

$R^{36} \sim R^{48}$ 、 $R^{41} \sim R^{43}$ は、Hであり；

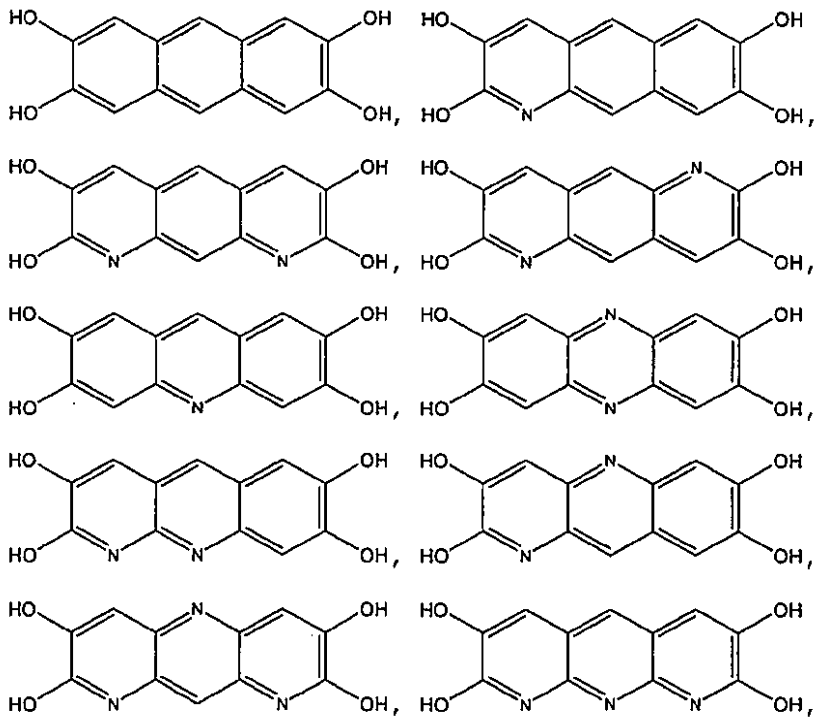
R^{35} 、 R^{44} 、 $R^{39} \sim R^{40}$ は、FGである。

40

【 0 0 3 1 】

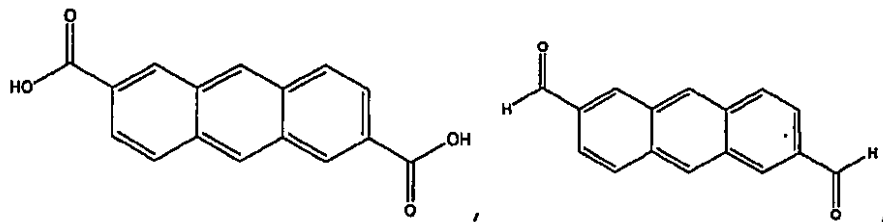
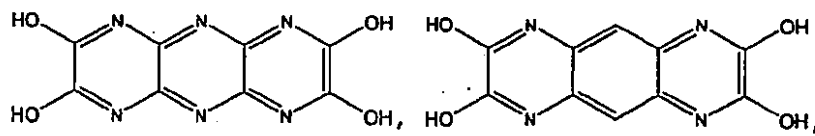
さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、

【化 1 0】

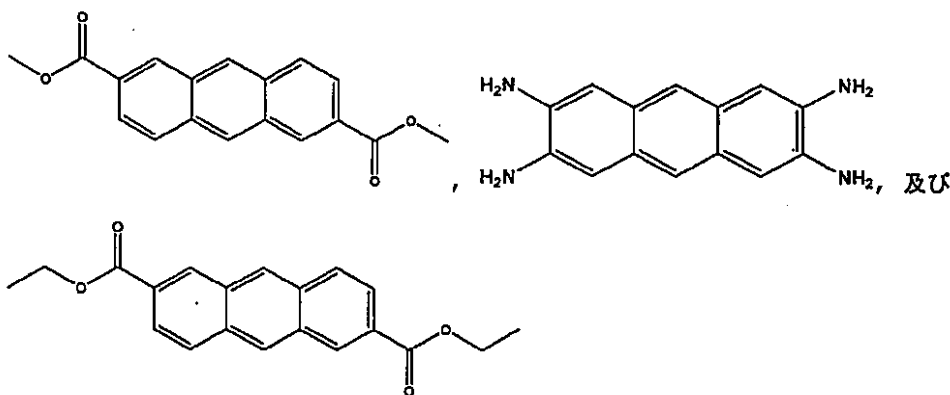


10

20



30



40

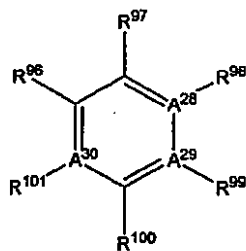
【 0 0 3 2】

を含む群から選択される1個以上の連結部分を有する。

【 0 0 3 3】

さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式VII:

【化 1 1】



(VII)

10

【 0 0 3 4】

の構造を有する1個以上の連結部分を有し、式中、

A²⁸ ~ A³⁰は、独立して、C又はNのいずれかであり；

R⁹⁶ ~ R¹⁰¹は、独立して、H、D、FG、(C₁ ~ C₆)アルキル、置換(C₁ ~ C₆)アルキル、(C₁ ~ C₆)アルケニル、置換(C₁ ~ C₆)アルケニル、(C₁ ~ C₆)アルキニル、置換(C₁ ~ C₆)アルキニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルケニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルケニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキニル、(C₁ ~ C₈)シクロアルキル、置換(C₁ ~ C₈)シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

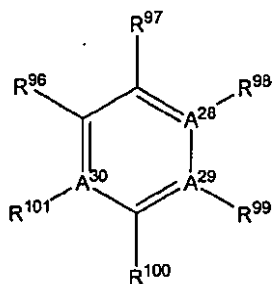
ただし、Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

20

【 0 0 3 5】

さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式VII：

【化 1 2】



(VII)

30

【 0 0 3 6】

の構造を有する1個以上の連結部分を有し、式中、

A²⁸ ~ A³⁰は、Cであり；

R⁹⁶、R⁹⁸ ~ R⁹⁹、R¹⁰¹は、独立して、H又はDのいずれかであり；

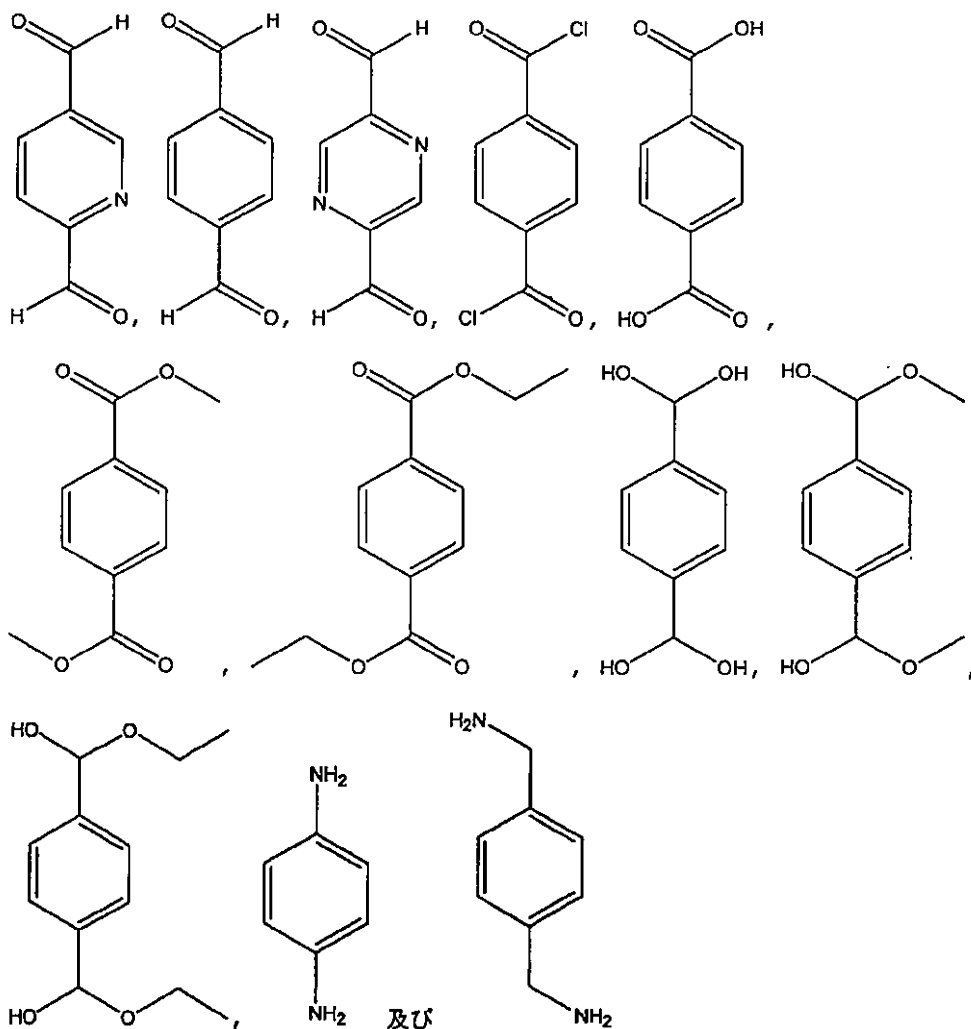
R⁹⁷及びR¹⁰⁰は、FGである。

【 0 0 3 7】

特定の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、

40

【化 1 3】



10

20

30

40

50

【0038】

を含む群から選択される1個以上の連結部分を有する。

【0039】

さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、ハロゲン化アシル、ハロゲン化物、エステル、カルボン酸、アミン、ヒドロキシル、エーテル、及びアミドを含む群から選択される連結クラスターを有する1個以上の連結部分を有する。

【0040】

さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、金属又は伝導性の部分を含むように合成後官能化する。

【0041】

別の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、少なくとも $3.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の正孔伝導移動度を有する。さらに別の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、少なくとも $8.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の正孔伝導移動度を有する。

【0042】

特定の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、電荷を少なくとも $75\mu\text{s}$ 保持することができる。

【0043】

別の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、フレキシブルディスプレイ、半導体、ガス貯蔵デバイス、及び/又は化学センサーの製造において使用することができる。

【0044】

別の実施形態において、COFは、本明細書及び図面を参照しながら実質的に本明細書に記載の通りに使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 5 】

【図 1 A】(A)COF-366のX線分析を示す図であり、実測パターンを濃い灰色、精密化されたプロファイルを薄い灰色、及び差分プロットを中間の灰色(実測から精密化プロファイルを差し引いたもの)で示している。最下部のトレースは、Materials Studioから算出したPXRDパターンである。

【図 1 B】(B)COF-66のX線分析を示す図であり、実測パターンを濃い灰色、精密化されたプロファイルを薄い灰色、及び差分プロットを中間の灰色(実測から精密化プロファイルを差し引いたもの)で示している。最下部のトレースは、Materials Studioから算出したPXRDパターンである。

10

【図 2 A】(A)は、粉末回折及びそれらのc軸に沿って投影したモデルに基づいたCOF-366の構造的表現(H原子は省略)を示す図である。炭素、窒素及び酸素は、それぞれ、薄い灰色、中間の灰色及び濃い灰色の球として表している。

【図 2 B】(B)は、粉末回折及びそれらのb軸に沿って投影したモデルに基づいたCOF-366の構造的表現(H原子は省略)を示す図である。炭素、窒素及び酸素は、それぞれ、薄い灰色、中間の灰色及び濃い灰色の球として表している。

【図 3 A】(A)は、粉末回折及びそれらのc軸に沿って投影したモデルに基づいたCOF-66の構造的表現(H原子は省略)を示す図である。炭素、ホウ素、窒素及び酸素は、それぞれ、薄い灰色、薄い灰色～中間の灰色、中間の灰色及び濃い灰色の球として表している。

【図 3 B】(B)は、粉末回折及びそれらのb軸に沿って投影したモデルに基づいたCOF-66の構造的表現(H原子は省略)を示す図である。炭素、ホウ素、窒素及び酸素は、それぞれ、薄い灰色、薄い灰色～中間の灰色、中間の灰色及び濃い灰色の球として表している。

20

【図 4 A】キャリア移動度を示す図である。(A)は、それぞれ 1.4×10^{16} 及び 2.1×10^{16} フオトン cm^{-2} の出力の355nmパルスレーザーを照射したときの25 °でのCOF-366(薄い灰色)及びCOF-66(濃い灰色)のFP TRMCプロファイルを示す図である。励起は、 9.1×10^{15} フオトン cm^{-2} の光子密度で行った。

【図 4 B】キャリア移動度を示す図である。(B)は、ITO及びAl電極に挟まれたCOF-366(濃い灰色)/COF-66(薄い灰色)への355nmパルス曝露時の光誘導性電荷キャリアの蓄積数を示す図である。励起は、 9.1×10^{15} フオトン cm^{-2} の光子密度で行った。

【図 5】COF-366のねじれ(濃い灰色)及び重なりモデル(薄い灰色)の模擬粉末パターンを示す図である。実験回折パターンを重ね合わせた(黒色)。

30

【図 6】COF-66のねじれ(濃い灰色)及び重なりモデル(薄い灰色)の模擬粉末パターンを示す図である。実験回折パターンを重ね合わせた(黒色)。

【図 7】TAPPの固体 ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

【図 8】(A)はCOF-366の固体 ^{13}C NMRスペクトルを示す図であり、(B)はCOF-366の構造を示す図であり、炭素には、 ^{13}C NMRスペクトルに合わせるように標識を付けている。

【図 9】TBPPの固体 ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

【図 1 0】(A)はCOF-66の固体 ^{13}C NMRスペクトルを示す図であり、(B)はCOF-66の構造を示す図であり、炭素には、 ^{13}C NMRスペクトルに合わせるように標識を付けている。

【図 1 1】TBPPの ^{11}B MAS NMRスペクトルを示す図である。

40

【図 1 2】COF-66の ^{11}B MAS NMRスペクトルを示す図である。

【図 1 3】COF-366のSEM画像を示す図である。

【図 1 4】COF-66のSEM画像を示す図である。

【図 1 5】COF-366の活性化試料のTGAトレースを示す図である。

【図 1 6】COF-66の活性化試料のTGAトレースを示す図である。

【図 1 7】COF-366(薄い灰色)及びCOF-66(中間の灰色)を用いた幅 $2 \mu\text{m}$ のAuギャップのI-Vプロファイルを示す図である。挿入図:伝導度測定に使用した金電極。

【図 1 8】COF-366の87Kで測定したアルゴン吸着等温線を示す図である。

【図 1 9】COF-66の87Kで測定したアルゴン吸着等温線を示す図である。

【図 2 0】COF-366の87KでのAr吸着等温線、実験(丸)とNLDFT等温線(灰色の線)の間の比

50

較を示す図である。

【図 2 1】図20におけるCOF-366のAr吸着データに対するNLDFTフィットから算出した、COF-366の孔径分布を示す図である。

【図 2 2】COF-66の87KでのAr吸着等温線、実験(丸)とNLDFT等温線(灰色の線)の間の比較を示す図である。

【図 2 3】図22におけるCOF-66のAr吸着データに対するNLDFT適合から算出した、COF-66の孔径分布を示す図である。

【図 2 4】UV-Vis拡散反射スペクトル(Kubela-Munkスペクトル)を示す図であり、(a)は、COF-366(薄い灰色)、TAPP(濃い灰色)、DMF中のTAPP溶液(黒色)におけるポルフィリン単位がH会合体であることを示しており、(b)は、COF-66(薄い灰色)、TBPP固体(濃い灰色)、DMF中のTBPP溶液(黒色)におけるポルフィリン単位もH会合体であることを示している。

【図 2 5】25、280nmでの励起時の(a)COF-366(破線)の蛍光スペクトル及び(b)COF-66(実線)の蛍光スペクトルを示す図である。

【図 2 6】それぞれ様々な光子密度: 3.6×10^{16} 、 2.7×10^{16} 、 1.8×10^{16} 、 9.1×10^{15} 、 6.4×10^{15} 、 4.6×10^{15} 、及び 1.8×10^{15} 光子 cm^{-2} を有する355-nmパルスレーザーを照射したときの25でのCOF-366(薄い灰色)及びCOF-66(濃い灰色)のFP-TRMCプロファイルを示す図である。 μ 値は、光子密度が 10^{15} 光子 cm^{-2} のレベルまで低下するとほとんど一定であった。

【図 2 7 - 1】Nd:YAGレーザー($2.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)の355-nm線への曝露時に、PMMAマトリックスに固定されたCOF-366及びCOF-66(COF:PMMA=2:3w/w)に関して観察された過渡光吸収の動的トレースを示す図である。薄い灰色、濃い灰色、中間の灰色、及び黒色の線は、それぞれ、COF-66の460及び540nmでの減衰、COF-366の440及び510nmでの減衰である。これらのグラフは、過渡光吸収の動的トレースが、退色及び吸収プロセスの両方に関してほとんど同一の減衰定数を示すことを示している。

【図 2 7 - 2】図 2 7 - 1 の続きである。

【図 2 8】Nd:YAGレーザー($2.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)の355-nm線への曝露時に、PMMAマトリックスに固定されたCOF-366(薄い灰色)及びCOF-66(濃い灰色)(COF:PMMA=2:3w/w)に関して観察されたパルス終了時の過渡光吸収スペクトルを示す図である。薄い灰色及び濃い灰色の線は、それぞれ、COF-366及びCOF-66である。この図は、過渡スペクトルにおける540及び510nm付近の新しい吸収バンド(それぞれ、COF-66及びCOF-366)が、ポルフィリン単位のラジカルカチオン形成により生じることを示している。

【図 2 9】励起電力を0.64(薄い/中間の灰色)、0.91(濃い灰色)、1.8(中間の灰色)、2.7(黒色の)、及び $3.6(\text{薄い灰色}) \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ から変えながら、Nd:YAGレーザーの355-nm線への曝露時に、PMMAマトリックスに固定された(a)COF-66及び(b)COF-366(COF:PMMA=2:3w/w)に関して観察された正規化FP-TRMC過渡光吸収スペクトルを示す図である。

【図 3 0 - 1】Nd:YAGレーザー($2.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)の355-nm線への曝露時に、PMMAマトリックスに固定された(a、b)COF-66及び(c、d)COF-366(COF:PMMA=2:3、w/w)に関して観察された、440nmでのFP-TRMC過渡光吸収スペクトル(薄い灰色)及びTASシグナル(濃い灰色)の正規化減衰を示す図である。図30(a、c)は、過渡光吸収スペクトルが、短い時間領域で互いに良好な合致を示し;したがって、この領域において熱効果からの寄与分を減ずることにより「純粋な」伝導度値を得ることが可能であることを示している。図30(b、d)は、二つの過渡曲線、特に長い方の時間領域における偏差を示している。

【図 3 0 - 2】図 3 0 - 1 の続きである。

【図 3 1 - 1】(a)COF-66及び(b)COF-366のTOF測定において様々な電界強度の正のバイアスモード下で観察された過渡電流を示す図である。励起は、355nm、 9.1×10^{15} フォトン cm^{-2} で行い;(c)は、COF-66の $1.1 \times 10^4 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ での正及び負のバイアスモード下での過渡電流の線形プロットを示す図である。

【図 3 1 - 2】図 3 1 - 1 の続きである。

【図 3 2】COF-66膜において観察された適用電界強度に対するホール移動度の依存性を示す図である。

10

20

30

40

50

【図 3 3】様々なドーパント濃度を有するSi(正方形)、TiO₂(丸)、及びSnO₂(黒塗り丸)の無機半電導性又は電導性材料において、非接触マイクロ波伝導度測定及び従来の4接点/Hall効果測定技術により推定される電導度値の間の相関を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0046】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用する場合、単数形「ある」、及び「その」は、文脈上明らかに別途指示しない限り、複数の指示対象を含む。したがって、例えば、「ある細孔」への言及は、複数のそのような細孔を含み、「その細孔」への言及は、1個以上の細孔への言及を含む。

【0047】

別途定義しない限り、本明細書において使用する全ての技術用語及び科学用語は、本開示が属する分野の当業者に一般に理解されているのと同じ意味を有する。本明細書に記載のものと同様又は均等の方法及び材料を、開示している方法及び組成物の実施において使用することができるが、代表的な方法、デバイス及び材料は、本明細書に記載のものである。

【0048】

本明細書に記載の全ての刊行物は、本明細書における記載に関連して使用し得る、刊行物に記載の方法論を説明及び開示する目的のために、参照により本明細書に完全に組み込む。上で及び文章全体を通して論じている刊行物は、単に、それらが本出願の出願日前に開示されていたために提示するものである。本明細書において、先の開示を理由として、本発明者らが、そのような開示に先行する権限を有していないことを承認するものと解釈すべきではない。さらに、組み込んだ参考文献に見られる同様又は同一の用語及び本開示において明確に定義する用語に関して、本開示において提示する用語の定義があらゆる点で支配するものとする。

【0049】

伝導性の有機材料は、それらの電子的及び光電子的性質、低費用、低分子量、並びにそれらの製作が比較的容易であることにより、非常に価値あるものとなっている。その構造の柔軟性により、新しい用途、例えば、フレキシブルディスプレイなどが開拓された。ポリマー鎖間の強い共面相互作用により、電荷キャリアを一つの鎖から別の鎖に容易に輸送することができるかと広く考えられている。しかし、直鎖状のポリマーは、限られた横方向の重なりしか有さず、大きい分子間の伝導断面を有する材料は、今までのところ、依然として製作が困難なままであった。

【0050】

本開示は、共有結合で連結したポルフィリン環単位に基づいて、ポルフィリン環単位が横方向に積み重なって効率的な伝導性界面を生じるシートを提供する構造を有する共有結合性有機骨格(COF)を提供する。本明細書において例証するのは、8.1及び3.0cm² V⁻¹s⁻¹もの高さの正孔伝導移動度を有することが判明した2種のポルフィリン環COF(COF-66及びCOF-366)である。COF-66、COF-366及び他の同様の多官能性の伝導性COFは、熱安定性と高い電荷移動度及び細孔利用可能性とを兼ね備えている。COF-66及びCOF-366は、そのような性質を示す最初のCOFであり、したがって、それらは、プラスチック電子機器及び光電子機器の製造へ向けた重要なステップを提供する。

【0051】

半導体の非常に重要な特徴は、その電導度を調節する能力である。電荷輸送能力を特徴付ける最も重要な伝導性の性質は、電荷キャリア移動度(μ)である。有機半導体の電荷キャリア移動度を強化するために、セグメント間の密接な相互作用を有する高結晶性の構造が必要とされる。対面積層モードでさえ、通常、「細い」主鎖間の小さくて制限された重なりを示す一次元ポリマーとは異なって、二次元の平坦なシート構造は、分子間の相互作用を最大化するのに理想的な形態を提供する。このことは、特に、一つのシートの全ての原子を隣接するシートの原子に重ね合わせることができる場合に当てはまる。そのような集合体により、電荷キャリアが一つのシートから別のシートに移動するための広い経路が

10

20

30

40

50

提供され、それにより、 π -電子成分の明確な2D層状骨格への重なり集積化が可能となる。

【0052】

COFは、二次構造単位(SBU)を共有結合により連結して、所定の構造を提供することにより構成された、あるクラスの多孔質の結晶性材料である。網状化学原理(reticular chemistry principles)によると、SBUの幾何学的特色により、該骨格のトポロジーが決定される。COFクラスの材料の範囲内で、選択した有機ビルディングブロックの連結の程度及び配置に応じて、3Dの構造及び2Dの層状材料の両方を調製することができる。2D COFの有機層を積層することにより、魅力的な性質を有する材料が調製された。これらの材料は、様々な孔径及び大きい表面積を特色とする。さらに、これらの材料は、 H_2 及び NH_3 を用いて試験すると、ガスを吸着することが判明した。驚くべきことに、これらの2Dの構造における層間距離は、予測されるものより短く、このことは、層間の芳香族系との相互作用を示唆する。短い層間距離を有する拡張 π -共役系を有する2D COFは、別々のシート間の電子的相互作用を示すものと期待することができた。したがって、これらのCOFは、潜在的に良好な伝導体となり得る。

10

【0053】

本開示は、別々のシート間の電子的相互作用が可能となるように別々のシートの密な充填を可能にする拡張 π -共役2D COFを提供する。ポルフィリン単位を利用することにより、知られている有機伝導性ポリマーの中で最高の電荷キャリア移動度を示した2種の新規のCOF(COF-366及びCOF-66)を製作した。

20

【0054】

共有結合で連結した有機ネットワークは、それらの性質が、材料に固有の明確に定義された分子構成を利用した様々な加工技術の結果である既存の架橋ポリマー及び他の高分子材料とは異なる。材料の性質の最適な利用を可能にするために、選択した有機単位の位置を正確に調節することが必要とされる。

【0055】

既存の結晶性の共有結合で連結した材料、例えば、ダイヤモンド、グラファイト、炭化ケイ素、窒化炭素、及び窒化ホウ素などは、非常に高い圧力(1~10GPa)又は非常に高い温度(500~2400 K)下で形成される。多くの有機モノマー単位の構造的又は化学的統合性は、これらの条件下で保存されないため、これらの極端な合成条件により、拡張又は官能化された構造の形成において必要とされる柔軟性が制限される。

30

【0056】

物理有機化学において、周期的分子構造が可能となるが長距離秩序を伴う、穏やかな条件下での共有結合ネットワークの合成は、この分野において長年問題となってきた。この問題を解決するための多くの試みは、水素結合又は金属-配位子相互作用を介して有機部分を予め組織化(pre-organizing)し、次いで、反応性の非金属架橋剤をチャネル内に拡散させることを中心に展開した。これらの有機部分の連結後、連結剤を除去した。穏やかな条件下で共有結合ネットワークを形成する一方、これらのネットワークは、一般に、架橋又は鑄型金属剤の除去時の不完全な重合又は結晶化度の低下に悩まされた。本明細書において提供する本開示は、ビルディングブロックが強い共有結合(C-C、C-O、B-O)により連結した共有結合性有機骨格(COF)を提示することにより、この長年にわたる問題を解決する。本明細書に開示の方法は、問題を抱えている一方、共有結合で連結した固体に関する長年にわたる「結晶化問題」を克服することが可能であることを示している。本開示は、拡張された有機結晶構造の要件である、可逆的な共有結合形成が安定化するように、動力学的因子と熱力学的因子の間のバランスを達成することができる上首尾の結晶化方法を提供する。開示しているCOF構造は、軽元素(B、C、N、及びO)を含有し、これらの軽元素は、これらを含有する材料が、ダイヤモンド及び炭化ホウ素に見られるような共有結合の熱力学的強度と有機単位の官能性とを兼ね備えているという点で、他の同様の材料に優る利点をもたらす。

40

【0057】

50

周期的分子構造が可能となるが長距離秩序を伴う、穏やかな条件下での共有結合ネットワークの合成の実際上及び概念的な課題を解決することは、非常に難しく、実現しにくい。第1に、0-D及び1-D系とは異なって、2-D及び3-D構造は、不溶性であるので、段階的合成の使用が排除され、それらの結晶形態での単離が非常に困難となっている。第2に、特定の構造単位配置を2-D又は3-D拡張構造に連結することから生じ得る可能な構造の数は、本質的に無限であり、それらの設計による合成が複雑となっている。難しい合成の問題を提示している一方、これらの材料の期待される性質：軽量、安価な出発原料、並びに潜在的に高い化学的及び熱的安定性は、物理化学工業、例えば、電子デバイス用の環境に優しい伝導体などにおける、代替の材料では満たされていない長年にわたる要求を満たすであろう。これらの産業界の要求は、分子スケールで周期的に配列した特定の有機単位(工業的用途の特定の要件を満たすために、これらの配列の構造、官能性、及び材料の性質を具体的に調整することができる)を採用することによってのみ満たすことができる。そのような応用を実施するために、これらの拡張されたネットワークにおけるビルディングブロックの構造的又は物理的な官能性を破壊しないように、穏やかな条件下でのネットワークの合成が必要とされるであろう。

10

20

30

40

50

【0058】

本開示の共有結合性有機骨格は、一部分において、2-D及び3-D COFを結晶化するために特定のビルディングブロックを選択すること、並びに可逆的な縮合反応を使用することに基づいており、ビルディングブロックは、共有結合により連結している。さらに、本開示は、網状化学の有用性を証明するものである。「結晶化問題」を解決した本明細書に開示の新規のCOFは、網状化学原理を使用して設計した。例えば、網状化学を使用して、様々なコアに連結することによりネットを開発した。様々なコアは、各々、連結部分を介して様々な数(例えば、2、3、4以上)のさらなるコアに連結することができる。次いで、各ネットは、さらに、任意の数のさらなるネットに連結することができる。

【0059】

したがって、本開示は、網状化学の概念を使用して分子ビルディングブロックから合成される新規の二次元及び三次元共有結合性有機骨格(3-D COF)を提供する。例えば、三角形及び四面体コアに基づいた2種のネット、ctn及びborを標的とし、縮合反応によりそれらのそれぞれの3-D COFを結晶性固体として合成した。

【0060】

共有結合性有機骨格(「COF」)とは、共有結合により結合したコアの二次元又は三次元ネットワークを指し、各コアは、1個以上の連結部分を介して互いに結合している。一態様において、COFは、共有結合により互いに結合した2個以上のネットワークを含む。ネットワークは、単一のタイプのコア構造が含有されていてもよい。或いは、ネットワークは、一つ以上の様々なタイプのコア構造が含有されていてもよい。さらに、ネットワークは、単一のタイプの連結部分が含有されていてもよい。或いは、ネットワークは、一つ以上の異なるタイプの連結部分が含有されていてもよい。これらのCOFは、ポリマーが拡張されているのと同様に拡張されている。

【0061】

「共有結合性有機ネットワーク」という用語は、まとめて、共有結合性有機骨格及び共有結合性有機多面体の両方を指す。

【0062】

「共有結合性有機多面体」という用語は、拡張されていない共有結合性有機ネットワークを指す。そのような多面体における重合は、通常、重合を阻害するキャッピング配位子の存在が原因で発生しない。共有結合性有機多面体は、ネットワークの空間的構造が多面体となるように1個以上の連結部分により互いに連結しているコアを含む共有結合性有機ネットワークである。一般に、この変形形態の多面体は、2又は3次元構造である。

【0063】

「連結クラスター」とは、大きい連結及び/又は縮合構造を形成するために2個以上の構造を互いに連結させる1個以上の共有結合を形成するように、別の構造に存在する官能基

及び/又は連結クラスターとの反応を受けることができる1個以上の官能基を指す。この縮合構造は、最終的に2D又は3Dの共有結合性有機骨格を形成するように、さらなる連結クラスターを介してさらなる構造と連結及び/又は縮合することができる。2個以上の構造の間の1個以上の共有結合の形成において任意の数の反応機構を使用することができ、縮合、ラジカル、一分子置換(S_N^1)、二分子置換(S_N^2)、求核性芳香族置換(S_N^Ar)、一分子脱離(E1)、二分子脱離(E2)、E1cB脱離、ペリ環状、電子環状、シグマトロピー転位、付加環化、及び求電子芳香族置換が挙げられるが、これらに限定されない。一般に、連結クラスターは、縮合反応を介して、1個以上の他の連結クラスター又は官能基に共有結合により結合されている。

【0064】

10

「アルキル」という用語は、1~30個の炭素原子を含有するアルキル基を指す。2個以上の炭素が存在する場合、炭素は、直鎖状の様式で連結することができ、或いは、3個以上の炭素が存在する場合、炭素は、主鎖が1個以上の第二級、第三級、又は第四級炭素を含有するように分岐鎖状の方式で連結することもできる。アルキルは、別途定めない限り、置換されていても非置換でもよい。

【0065】

「アルケニル」という用語は、1~30個の炭素原子を含有するアルケニル基を指す。C₁-アルケニルは、主鎖の炭素に対する二重結合を形成することができるが、3個以上の炭素のアルケニル基は、2個以上の二重結合を含有することができる。特定の場合において、アルケニル基は共役しており、他の場合において、アルケニル基は共役しておらず、さらに他の場合において、アルケニル基は、共役の伸縮及び非共役の伸縮を有し得る。さらに、2個以上の炭素が存在する場合、炭素は、直鎖状の様式で連結することができ、或いは、4個以上の炭素が存在する場合、炭素は、主鎖が1個以上の第二級、第三級、又は第四級炭素を含有するように分岐鎖状の方式で連結することもできる。アルケニルは、別途定めない限り、置換されていても非置換でもよい。

20

【0066】

「アルキニル」という用語は、1~30個の炭素原子を含有するアルキニル基を指す。C₁-アルキニルは、主鎖の炭素に対する三重結合を形成することができるが、3個以上の炭素のアルキニル基は、2個以上の三重結合を含有することができる。2個以上の炭素が存在する場合、炭素は、直鎖状の様式で連結することができ、或いは、4超の炭素が存在する場合、炭素は、主鎖が1個以上の第二級、第三級、又は第四級炭素を含有するように分岐鎖状の方式で連結することもできる。アルキニルは、別途定めない限り、置換されていても非置換でもよい。

30

【0067】

「シクロアルキル」という用語は、環を形成するように連結した少なくとも3個かつ12個以下の炭素原子を含有するアルキルを指す。「シクロアルキル」とは、本開示の目的のために、1~7個のシクロアルキル環を包含し、次いで、シクロアルキルが2個以上の環である場合、シクロアルキル環は、それらが連結、縮合、又はそれらを組み合わせた状態となるように結合している。シクロアルキルは、置換されていても非置換でもよく、又は2個以上のシクロアルキル環の場合、1個以上の環は、非置換でもよく、1個以上の環は、置換されていてもよく、又はそれらを組み合わせた状態でもよい。

40

【0068】

「アリール」という用語は、炭素のみを環原子として含有する非局在化パイ電子雲を有する共役した平面環系を指す。「アリール」とは、本開示の目的のために、1~7個のアリール環を包含し、アリールが2個以上の環である場合、アリール環は、それらが連結、縮合、又はそれらを組み合わせた状態となるように結合している。アリールは、置換されていても非置換でもよく、又は二つ以上のアリール環の場合、1個以上の環は、非置換でもよく、1個以上の環は、置換されていてもよく、又はそれらを組み合わせた状態でもよい。

【0069】

50

「複素環」という用語は、少なくとも1個の非炭素環原子を含有する環構造を指す。「複素環」とは、本開示の目的のために、1~7個の複素環式環を包含し、複素環は、2個以上の環である場合、複素環式環は、それらが連結、縮合、又はそれらを組み合わせた状態となるように結合している。複素環は、芳香族若しくは非芳香族とすることができ、又は2個以上の複素環式環の場合、1個以上の環は、非芳香族とすることができ、1個以上の環は、芳香族とすることができ、又はそれらの組合せとすることができる。複素環は、置換されていても非置換でもよく、又は2個以上の複素環式環の場合、1個以上の環は、非置換でもよく、1個以上の環は、置換されていてもよく、又はそれらを組み合わせた状態でもよい。一般に、非炭素環原子は、N、O、S、Si、Al、B、又はPのいずれかである。2個以上の非炭素環原子が存在する場合、これらの非炭素環原子は、同じ元素であるか、又は異なる元素の組合せ、例えば、N及びOなどとすることができる。複素環の例としては、単環式複素環、例えば、アジリジン、オキシラン、チイラン、アゼチジン、オキセタン、チエタン、ピロリジン、ピロリン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、ピラゾリン、ジオキサラン、スルホラン、2,3-ジヒドロフラン、2,5-ジヒドロフラン、テトラヒドロフラン、チオファン、ピペリジン、1,2,3,6-テトラヒドロ-ピリジン、ピペラジン、モルホリン、チオモルホリン、ピラン、チオピラン、2,3-ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジヒドロピリジン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、ジオキサン、ホモピペリジン、2,3,4,7-テトラヒドロ-1H-アゼピンホモピペラジン、1,3-ジオキセパン、4,7-ジヒドロ-1,3-ジオキセピン、及びヘキサメチレン酸化物など；並びに多環式複素環、例えば、インドール、インドリン、イソインドリン、キノリン、テトラヒドロキノリン、イソキノリン、テトラヒドロイソキノリン、1,4-ベンゾジオキサン、クマリン、ジヒドロクマリン、ベンゾフラン、2,3-ジヒドロベンゾフラン、イソベンゾフラン、クロメン、クロマン、イソクロマン、キサンテン、フェノキサチン、チアントレン、インドリジン、イソインドール、インダゾール、プリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、フェナントリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、1,2-ベンズイソキサゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズトリアゾール、チオキサンチン、カルバゾール、カルボリン、アクリジン、ピローリジジン(pyrolizidine)、及びキノリジジンなどが挙げられるが、これらに限定されない。上記の多環式複素環に加えて、複素環としては、2個以上の環の間の環縮合が両方の環に共通の2個以上の結合、及び両方の環に共通の3個以上の原子を含む多環式複素環が挙げられる。そのような架橋された複素環の例としては、キヌクリジン、ジアザビシクロ[2.2.1]ヘプタン及び7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタンが挙げられる。

10

20

30

【0070】

単独で又は接尾語若しくは接頭語として使用する「複素環式基」、「複素環式部分」、「複素環式」、又は「ヘテロシクロ」という用語は、1個以上の水素が除去された複素環を指す。

【0071】

単独で又は接尾語若しくは接頭語として使用する「ヘテロシクリル」という用語は、複素環から1個の水素を除去することにより生じた一価基を指す。ヘテロシクリルとしては、例えば、単環式ヘテロシクリル、例えば、アジリジニル、オキシラニル、チイラニル、アゼチジニル、オキセタニル、チエタニル、ピロリジニル、ピロリニル、イミダゾリジニル、ピラゾリジニル、ピラゾリニル、ジオキサラニル、スルホラニル、2,3-ジヒドロフラニル、2,5-ジヒドロフラニル、テトラヒドロフラニル、チオファニル、ピペリジニル、1,2,3,6-テトラヒドロ-ピリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、チオモルホリニル、ピラニル、チオピラニル、2,3-ジヒドロピラニル、テトラヒドロピラニル、1,4-ジヒドロピリジニル、1,4-ジオキサニル、1,3-ジオキサニル、ジオキサニル、ホモピペリジニル、2,3,4,7-テトラヒドロ-1H-アゼピニル、ホモピペラジニル、1,3-ジオキセバニル、4,7-ジヒドロ-1,3-ジオキセピニル、及びヘキサメチレンオキシジルなどが挙げられる。さらに、ヘテロシクリルとしては、芳香族ヘテロシクリル又はヘテロアリール、例えば、ピリジニ

40

50

ル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、チエニル、フリル、フラザニル、ピロリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、ピラゾリル、イソチアゾリル、イソキサゾリル、1,2,3-トリアゾリル、テトラゾリル、1,2,3-チアジアゾリル、1,2,3-オキサジアゾリル、1,2,4-トリアゾリル、1,2,4-チアジアゾリル、1,2,4-オキサジアゾリル、1,3,4-トリアゾリル、1,3,4-チアジアゾリル、及び1,3,4-オキサジアゾリルが挙げられる。さらに、ヘテロシクリルは、(芳香族又は非芳香族の両方を含めた)多環式ヘテロシクリル、例えば、インドリル、インドリニル、イソインドリニル、キノリニル、テトラヒドロキノリニル、イソキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、1,4-ベンゾジオキサニル、クマリニル、ジヒドロクマリニル、ベンゾフラニル、2,3-ジヒドロベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、クロメニル、クロマニル、イソクロマニル、キサンテニル、フェノキサチイニル、チアントレニル、インドリジニル、イソインドリル、インダゾリル、プリニル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、フェナントリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、1,2-ベンズイソキサゾリル、ベンゾチオフエニル、ベンゾオキサゾリル、ベンズチアゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズトリアゾリル、チオキサンチニル、カルバゾリル、カルボリニル、アクリジニル、ピローリジジニル(pyrolizidinyl)、及びキノリジジニルを包含する。上記の多環式ヘテロシクリルに加えて、ヘテロシクリルとしては、2個以上の環の間の環縮合が両方の環に共通の2個以上の結合、及び両方の環に共通の3個以上の原子を含む多環式ヘテロシクリルが挙げられる。そのような架橋された複素環の例としては、キヌクリジニル、ジアザピシクロ[2.2.1]ヘプチル;及び7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプチルが挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

【0072】

単独で又は接尾語若しくは接頭語として使用する「ヘテロ-アリアル」という用語は、芳香族の特徴を有するヘテロシクリルを指す。ヘテロアリアル例としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チオフエン、フラン、フラザン、ピロール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、1,2,3-トリアゾール、テトラゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-トリアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,3,4-トリアゾール、1,3,4-チアジアゾール、及び1,3,4-オキサジアゾールが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0073】

「ヘテロ-」という用語は、例えば、ヘテロ-アルキル、ヘテロ-アルケニル、ヘテロ-アルキニル、又はヘテロ-炭化水素などの接頭語として使用する場合、本開示の目的のために、主鎖の一部として1個以上の炭素原子が非炭素原子によって置き換えられている特定の炭化水素を指す。そのような非炭素原子の例としては、N、O、S、Si、Al、B、及びPが挙げられるが、これらに限定されない。次いで、ヘテロ-炭化水素鎖内に2個以上の非炭素原子が存在する場合、この原子は、同じ元素とすることができ、又は異なる元素の組合せ、例えば、N及びOなどとすることができる。

【0074】

炭化水素、複素環等に関する「非置換」という用語は、主鎖が置換基を含有していない構造を指す。

40

【0075】

炭化水素、複素環等に関する「置換」という用語は、主鎖が1個以上の置換基を含有する構造を指す。

【0076】

「置換基」という用語は、水素原子の代わりに置換された原子又は原子の群を指す。本開示の目的のために、置換基は、重水素原子を含むであろう。

【0077】

「炭化水素」という用語は、炭素及び水素のみを含有する原子の群を指す。本開示において使用することができる炭化水素の例としては、アルカン、アルケン、アルキン、アリ

50

ール、及びベンジルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0078】

「官能基」又は「FG」という用語は、分子内の、それらの分子の特徴的な化学反応に関与する特定の原子の群を指す。同じ官能基は、官能基が一部をなす分子のサイズを問わず同じ又は同様の化学反応(複数可)を受けるが、その相対的な反応性は、隣接する官能基により改変することができる。官能基の原子は、共有結合により互いに及び分子の残りの部分に連結している。本開示において使用することができるFGの例としては、置換又は非置換アルキル、置換又は非置換アルケニル、置換又は非置換アルキニル、置換又は非置換アリール、置換又は非置換ヘテロ-アルキル、置換又は非置換ヘテロ-アルケニル、置換又は非置換ヘテロ-アルキニル、置換又は非置換ヘテロ-アリール、置換又は非置換複素環、ハロ、ハロホルミル、酸素含有基(例えば、ヒドロキシル、無水物、カルボニル、カルボキシル、カーボネート、カルボキシレート、アルデヒド、エステル、ヒドロペルオキシ、ペルオキシ、エーテル、及びオルトエステル)、窒素含有基(例えば、カルボキサミド、アミン、イミン、イミド、アジド、アゾ、シアネート、イソシアネート、ニトレート、ニトリル、イソニトリル、ニトロソ、ニトロ、ニトロソオキシ)、硫黄含有基(スルフヒドリル、スルフィド、ジスルフィド、スルフィニル、スルホ、チオシアネート、イソチオシアネート、及びカルボチオイル)、リン含有基(例えば、ホスフィノ、ホスホノ、及びホスフェート)、ケイ素含有基($\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Si}(\text{SH})_4$ 、シラン、シリル、及びシロキサン)、ホウ素含有基(例えばボロン酸、ボロン酸エステル、及びボロン酸エーテル)、及び金属又はメタロイド含有基(例えば $\text{Ge}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{SH})_4$ 、 AsO_3H 、 AsO_4H 、 $\text{As}(\text{SH})_3$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ 、及び $\text{Sn}(\text{Bu})_3$)が挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

【0079】

本明細書において使用する場合、化学式において、ある波線が別の線と交差し、その一端がある原子に連結し、他端には何も連結していない場合、この波線は、この原子が、存在しているが図示していない別の原子に共有結合により結合していることを示している。

【0080】

直線及び破線により表す結合は、この結合が、単共有結合、或いは二重共有結合でもよいことを示している。

【0081】

「コア」とは、連結クラスターを介して連結部分と1個以上の共有結合を形成することができる有機化合物を指す。一般に、コアは、主にアリール、ヘテロ環、ヘテロアルケニル、ヘテロアルキニル又はそれらの組合せが含有される実質的に平面の主鎖を含み;主鎖は、非置換でもよく、或いは置換若しくは非置換炭化水素、複素環、又はそれらの組合せを含めた1個以上の官能基で置換されていてもよく;コアは、1個以上の連結部分の1個以上の連結クラスターと1個以上の共有結合を形成することができる。一般に、コアは、2~8個のアリール、芳香族複素環、又はそれらの組合せを含有する平面の共役構造である。コア構造の例としては、ポルフィリン、ポルフィリン類似体、コリノイド、コリノイド類似体、ナフタレン、ナフタレン類似体、アントラセン、アントラセン類似体、フェナトレン、フェナトレン類似体、ピレン、ピレン類似体、連結した2~8アリール環、連結した2~8個の芳香族複素環式環、縮合した2~8アリール及び芳香族複素環式環、及び連結した2~8アリール及び芳香族複素環式環が挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

【0082】

「連結部分」とは、連結クラスターを介してコアと1個以上の共有結合を形成することができる有機化合物を指す。一般に、連結部分は、炭化水素、ヘテロ-アルカン、ヘテロ-アルケン、ヘテロ-アルキン、又は複素環の主鎖を含み;この主鎖は、さらなる置換若しくは非置換炭化水素、及び複素環、又はそれらの組合せを含めた1個以上の官能基で置換されていてもよく;連結部分は、少なくとも1個の連結クラスターを含有する。複素環、ヘテロ-アルカン、ヘテロ-アルケン、及びヘテロ-アルキンの場合、1個以上のヘテロ原子は、連結クラスターとして機能することができる。そのようなヘテロ原子の例としては、環を構成する窒素、酸素、硫黄、ホウ素、リン、ケイ素又はアルミニウム原子が挙げられるが

50

、これらに限定されない。さらに、複素環、ヘテロ-アルカン、ヘテロ-アルケン、又はヘテロ-アルキンは、1個以上の連結クラスターで官能化することもできる。さらに、複素環、ヘテロ-アルカン、ヘテロ-アルケン、又はヘテロ-アルキンは、1個以上の配位子で官能化して、ヘテロ系の主鎖の配座数を付与又は増加することもできる。炭化水素の場合、一般に、炭化水素系の連結部分の連結クラスターの1個以上は、その後連結クラスターとして作用することができる1個以上の官能基で炭化水素主鎖を官能化することから生じ得る。そのような基の例としてはカルボン酸、ヒドロキシル、アミン、イミン、チオール、ホスフィン、ケトン、アルデヒド、ハロゲン化物、シアノ、ボロン酸及びニトロが挙げられるが、これらに限定されない。例えば、カルベン及びカルボカチオンを形成することにより、炭化水素自体の部分が連結クラスターとして機能する場合もある。官能基が、孤立電子対を有するLewis塩基でもある連結クラスターとなることができ、及び/又は脱プロトン化してより強力なLewis塩基を形成することができることもよく知られている。したがって、これらの連結クラスターの脱プロトン化したバージョンは、開示により包含され、別途定めない限り、配位子を非脱プロトン化形態で示している場合、脱プロトン化形態を含むものと考えべきである。例えば、本明細書において示す構造式は、カルボン酸配位子を有するものとして例示するが、本開示の目的のために、それらの例示する構造は、カルボン酸及び/又はカルボキシレート配位子の両方を含むものと解釈すべきである。

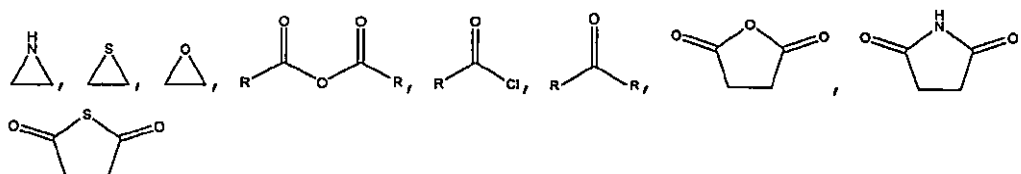
10

【0083】

「ポスト骨格反応物」という用語は、化学反応に直接関与している全ての公知の物質を指す。ポスト骨格反応物は、一般に、環の歪、結合の長さ、結合解離エネルギーの低さ等が原因で、それらの外殻価電子レベルで電子の最適数に達していない、及び/又は最も好都合なエネルギー状態に達していない元素又は化合物のいずれかの物質である。ポスト骨格反応物の一部の例としては、

20

【化14】



【0084】

、I-R、Br-R、CR₃-Mg-Br、CH₂R-Li、CR₃、Na-R、及びK-Rが挙げられるがこれらに限定されず；式中、各Rは、独立して：H、スルホネート、トシレート、アジド、トリフレート、イリド、アルキル、アリール、OH、アルコキシ、アルケン、アルキン、フェニル及び前述のものの置換、硫黄含有基(例えば、チオアルコキシ、塩化チオニル)、ケイ素含有基、窒素含有基(例えば、アミド及びアミン)、酸素含有基(例えば、ケトン、カーボネート、アルデヒド、エステル、エーテル、及び無水物)、ハロゲン、ニトロ、ニトリル、ニトレート、ニトロソ、アミノ、シアノ、尿素、ホウ素含有基(例えば、水素化ホウ素ナトリウム、及びカテコールボラン)、リン含有基(例えば、三臭化リン)、及びアルミニウム含有基(例えば、水素化アルミニウムリチウム)を含む群から選択される。

30

【0085】

本開示は、任意の数のネット構造(例えば、骨格)の共有結合で連結した有機ネットワークを提供する。共有結合で連結した有機ネットワークは、複数のコアを含み、少なくとも2個のコアは、1個以上の連結部分の1個以上の連結クラスターと1個以上の共有結合を形成することができる1個以上の連結クラスターを含有する。各コアは、少なくとも1個の連結部分により互いに連結している。共有結合で連結した有機ネットワーク(骨格及び多面体の両方)の変形形態は、約1～約20,000m²/g以上、一般に約2000～約18,000m²/g、しかしより一般に約3,000～約6,000m²/gの表面積を提供することができる。

40

【0086】

一般に、各コアは、1個以上の連結部分を介して、少なくとも1個、一般に2個の、異なるコアに連結している。この実施形態の変形形態において、共有結合で連結した有機ネッ

50

トワークは、拡張構造を有するCOFである。さらなる改良において、これらのCOFは、多結晶性又はさらに単結晶のいずれかとする事ができる結晶性材料である。各コアは、ネット全体を通して同じ(すなわち、均一なネット)とすることができるか、又は異なるか、若しくは別のタイプのコア(すなわち、不均一なネット)とすることができる。COFは拡張構造であるので、変形形態は、Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks、Acc. Chem. Res. 2005、38、176～182に記載の金属有機骨格において見られるネットに類似のネットに形成することができる。この論文の開示全体をここで参照により組み込む。

【0087】

一実施形態において、本明細書に開示のCOFは、同じ構造を有するコアから生成する。別の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、異なる構造を有する少なくとも2個のコアから生成する。

10

【0088】

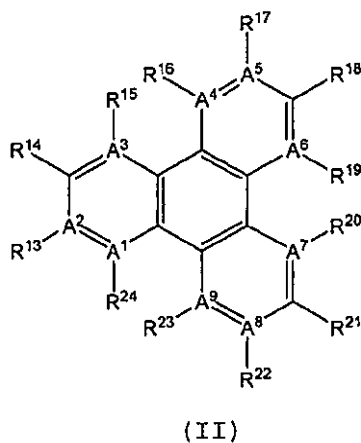
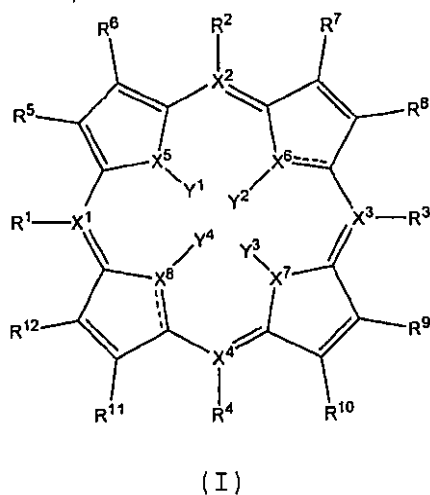
さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、縮合したアリール環が含有される1個以上のコアから生成する。特定の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、縮合した芳香族複素環が含有される1個以上のコアから生成する。さらなる実施形態において、本明細書に開示のCOFは、縮合したアリール及び芳香族複素環式環が含有される1個以上のコアから生成する。別の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、ポルフィリン又はポルフィリン類似体系の構造を有する1個以上のコアから生成する。

20

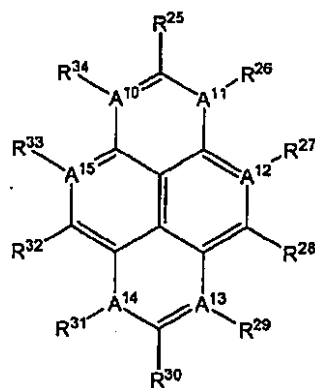
【0089】

特定の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式I、II、III、IV、及びV:

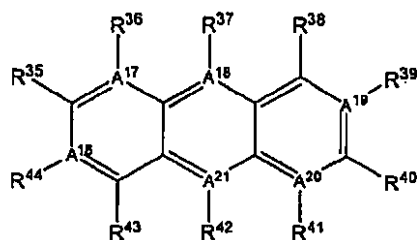
【化15】



30



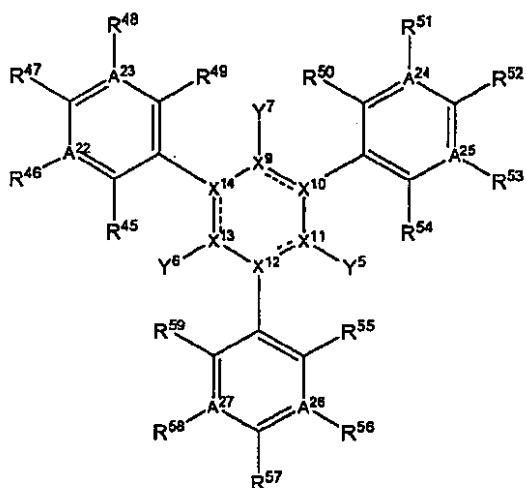
(III)



(IV)

, 及び

10



(V)

20

【 0 0 9 0 】

を含む群から選択される構造を有する1個以上のコアから生成し、式中、

$R^1 \sim R^{59}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_{20})$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、置換複素環を含む群から選択され、 R^5 及び R^6 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^7 及び R^8 は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^9 及び R^{10} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、 R^{11} 及び R^{12} は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており；

30

40

$X^1 \sim X^{13}$ は、独立して、炭素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、及び窒素を含む群から選択され；

$Y^1 \sim Y^7$ は、独立して、H、D、及びFGを含む群から選択され；

$A^1 \sim A^{27}$ は、独立して、C、N、Si又はPを含む群から選択され；

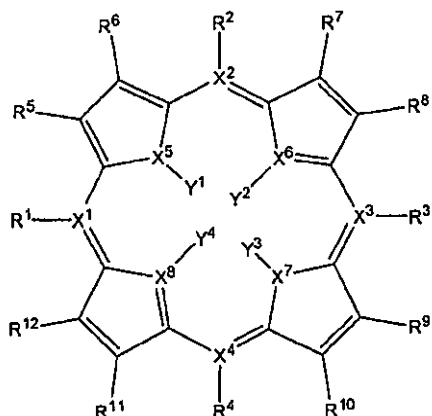
ただし、Xは、Y、又は $R^1 \sim R^4$ に結合することによりその最大原子価を超過することはできず；

Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【 0 0 9 1 】

別の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式I：

【化 1 6】



(I)

10

【 0 0 9 2】

の構造を有する1個以上のコアから生成し、式中、

R¹ ~ R¹²は、独立して、H、D、FG、(C₁ ~ C₆)アルキル、置換(C₁ ~ C₆)アルキル、(C₁ ~ C₆)アルケニル、置換(C₁ ~ C₆)アルケニル、(C₁ ~ C₆)アルキニル、置換(C₁ ~ C₆)アルキニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキル、ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルケニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルケニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキニル、(C₁ ~ C₆)シクロアルキル、置換(C₁ ~ C₆)シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、置換複素環を含む群から選択され、R⁵及びR⁶は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、R⁷及びR⁸は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、R⁹及びR¹⁰は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、R¹¹及びR¹²は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており；

20

X¹ ~ X⁸は、独立して、炭素又は窒素を含む群から選択され；

Y¹ ~ Y⁴は、独立して、H、D、FGを含む群から選択され；

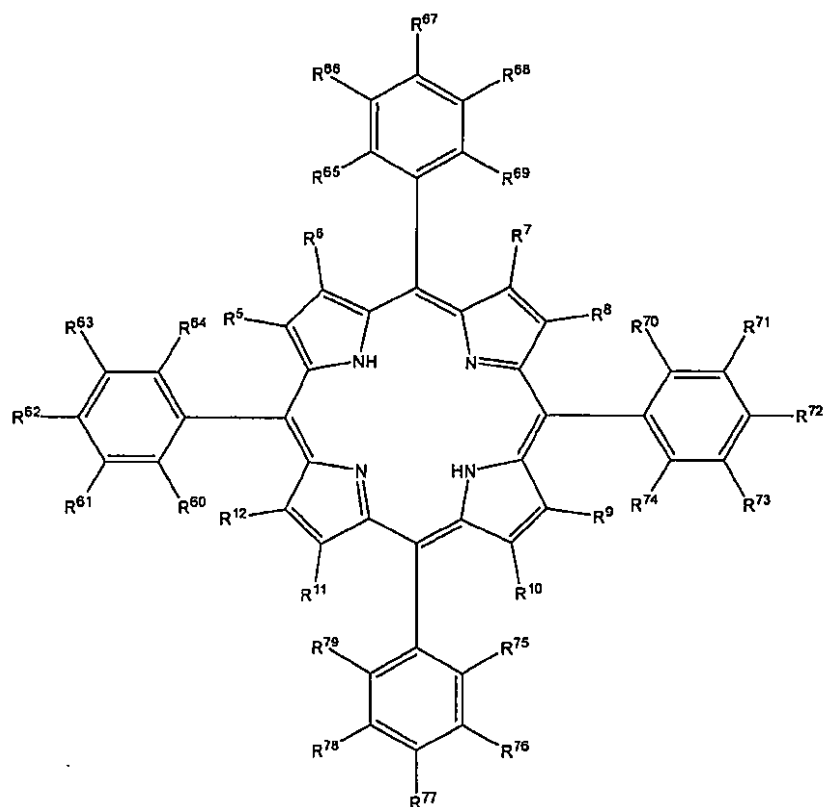
30

ただし、Xは、Y、又はR¹ ~ R⁴に結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【 0 0 9 3】

さらなる実施形態において、共有結合性有機骨格は、式 Ia:

【化 17】



(Ia)

【0094】

の構造を有する式Iの1個以上のコアから生成し、式中、

R¹ ~ R¹²、R⁶⁰ ~ R⁷⁹は、独立して、H、D、FG、(C₁ ~ C₆)アルキル、置換(C₁ ~ C₆)アルキル、(C₁ ~ C₆)アルケニル、置換(C₁ ~ C₆)アルケニル、(C₁ ~ C₆)アルキニル、置換(C₁ ~ C₆)アルキニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキル、ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルケニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルケニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₆)アルキニル、(C₁ ~ C₆)シクロアルキル、置換(C₁ ~ C₆)シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、置換複素環を含む群から選択され、R⁵及びR⁶は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、R⁷及びR⁸は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、R⁹及びR¹⁰は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成しており、R¹¹及びR¹²は、一緒に連結して、シクロアルキル、アリール及び複素環を含む群から選択される置換又は非置換環を形成している。

【0095】

さらなる実施形態において、共有結合性有機骨格は、式Ia:

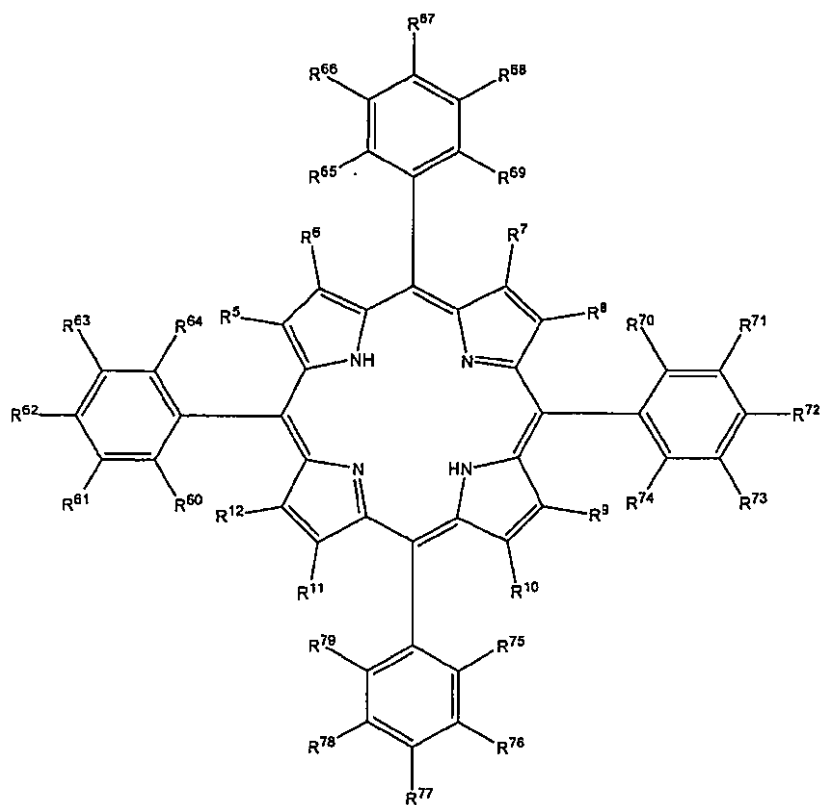
10

20

30

40

【化 1 8】



(Ia)

【 0 0 9 6 】

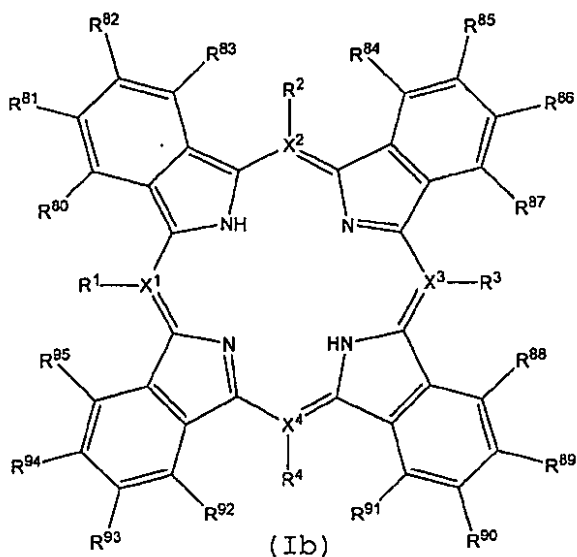
の1個以上のコアから生成し、式中、

$R^1 \sim R^{12}$ 、 $R^{60} \sim R^{61}$ 、 $R^{63} \sim R^{66}$ 、 $R^{68} \sim R^{71}$ 、 $R^{73} \sim R^{76}$ 、 $R^{78} \sim R^{79}$ は、Hであり、 R^{62} 、 R^{67} 、 R^{72} 、及び R^{77} は、FGである。

【 0 0 9 7 】

特定の実施形態において、本明細書に開示のCOFは、式Ib:

【化 1 9】



(Ib)

【 0 0 9 8 】

の構造を有する式Iの1個以上のコアから生成し、式中、

$R^1 \sim R^4$ 、 $R^{80} \sim R^{95}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アル

10

20

30

40

50

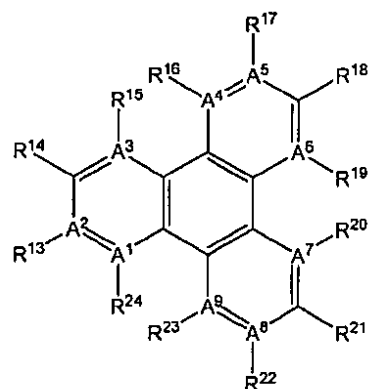
キニル、ヘテロ-($C_1 \sim C_6$)アルキル、置換ヘテロ-($C_1 \sim C_6$)アルキル、ヘテロ-($C_1 \sim C_6$)アルケニル、置換ヘテロ-($C_1 \sim C_6$)アルケニル、ヘテロ-($C_1 \sim C_6$)アルキニル、置換ヘテロ-($C_1 \sim C_6$)アルキニル、($C_1 \sim C_6$)シクロアルキル、置換($C_1 \sim C_6$)シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

$X^1 \sim X^4$ は、独立して、炭素及び窒素を含む群から選択され；

ただし、 X は、 R に結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【0099】

別の実施形態において、本明細書に開示のコア及び/又は連結部分は、構造式(II)：



(II)

10

20

【0100】

を有する化合物を含み、式中、

$A^1 \sim A^9$ は、独立して、 C 又は N のいずれかであり；

$R^{13} \sim R^{24}$ は、独立して、 H 、 D 、 FG 、($C_1 \sim C_6$)アルキル、置換($C_1 \sim C_6$)アルキル、($C_1 \sim C_6$)アルケニル、置換($C_1 \sim C_6$)アルケニル、($C_1 \sim C_6$)アルキニル、置換($C_1 \sim C_6$)アルキニル、ヘテロ-($C_1 \sim C_5$)アルキル、置換ヘテロ-($C_1 \sim C_5$)アルキル、ヘテロ-($C_1 \sim C_5$)アルケニル、置換ヘテロ-($C_1 \sim C_5$)アルケニル、ヘテロ-($C_1 \sim C_5$)アルキニル、置換ヘテロ-($C_1 \sim C_5$)アルキニル、($C_1 \sim C_8$)シクロアルキル、置換($C_1 \sim C_8$)シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

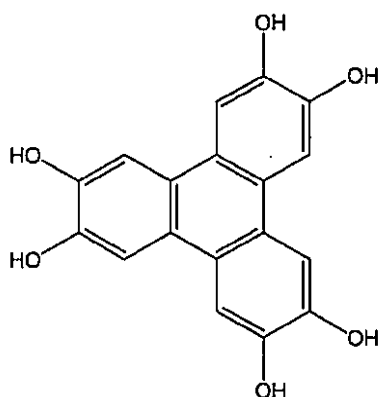
30

ただし、 A は、 R に結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【0101】

さらなる実施形態において、式(II)のコア及び/又は連結部分は、構造：

【化21】



40

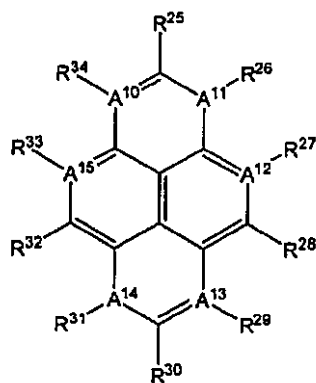
【0102】

を有する。

【0103】

別の実施形態において、本明細書に開示のコア及び/又は連結部分は、構造式(III)：

【化 2 2】



(III)

10

【 0 1 0 4】

を有する化合物を含み、式中、

A¹⁰ ~ A¹⁵は、独立して、C又はNのいずれかであり；

R²⁵ ~ R³⁴は、独立して、H、D、FG、(C₁ ~ C₆)アルキル、置換(C₁ ~ C₆)アルキル、(C₁ ~ C₆)アルケニル、置換(C₁ ~ C₆)アルケニル、(C₁ ~ C₆)アルキニル、置換(C₁ ~ C₆)アルキニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルケニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルケニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキニル、(C₁ ~ C₈)シクロアルキル、置換(C₁ ~ C₈)シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

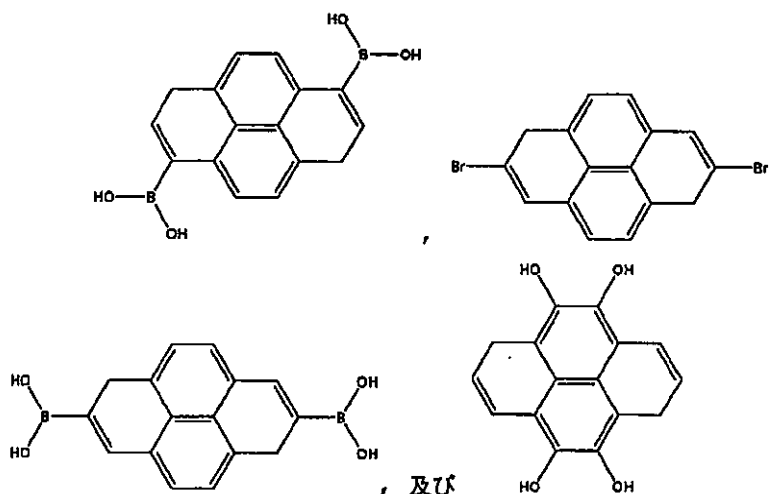
20

ただし、Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【 0 1 0 5】

さらなる実施形態において、式(III)のコア及び/又は連結部分は、

【化 2 3】



30

40

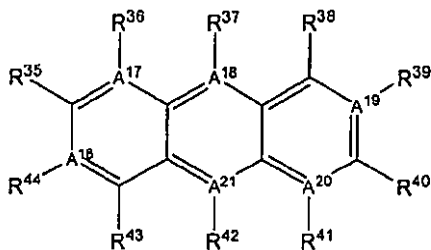
【 0 1 0 6】

を含む群から選択される構造を有する。

【 0 1 0 7】

さらなる実施形態において、本明細書に開示のコア及び/又は連結部分は、構造式(IV)：

【化 2 4】



(IV)

10

【0108】

を有する化合物を含み、式中、

$A^{16} \sim A^{21}$ は、独立して、C又はNのいずれかであり；

$R^{35} \sim R^{44}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

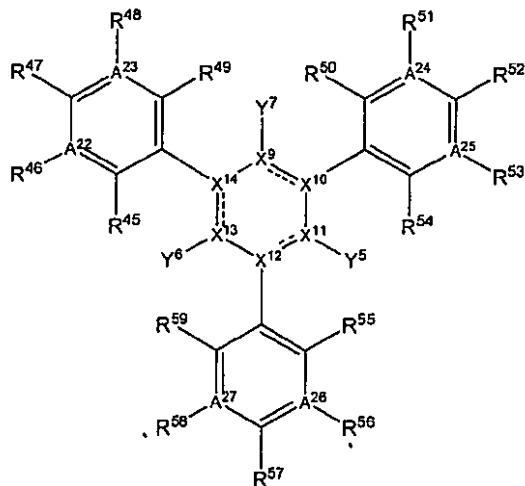
ただし、Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

20

【0109】

別の実施形態において、本明細書に開示のコア及び/又は連結部分は、構造式(V)：

【化 2 5】



(V)

30

【0110】

を有する化合物を含み、式中、

$X^9 \sim X^{14}$ は、独立して、C、N又はPのいずれかであり；

$Y^5 \sim Y^7$ は、独立して、H、D、又はFGのいずれかであり；

$A^{22} \sim A^{27}$ は、独立して、C又はNのいずれかであり；

$R^{45} \sim R^{59}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

ただし、Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできず；

50

Xは、Yに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【0111】

一実施形態において、COFの連結部分は、アルキル、ヘテロ-アルキル、アルケニル、ヘテロ-アルケニル、アルキニル、ヘテロ-アルキニル、1個以上のシクロアルキル環、1個以上のシクロアルケニル環、1個以上のシクロアルキニル環、1個以上のアリール環、1個以上の複素環式環、又は様々なタイプの環の連結及び/若しくは縮合環系からなる大きい環構造を含めた前述の基の任意の組合せを含む有機系の主鎖を含み;この有機系の主鎖は、さらなる置換若しくは非置換の炭化水素及び複素環基、又はそれらの組合せを含めた1個以上の官能基でさらに置換されていてもよく;連結部分は、少なくとも1(例えば1、2、3、4、5、6、...)個の連結クラスターを含有する。

10

【0112】

さらなる実施形態において、COFの連結部分は、1個以上の置換又は非置換環からなる有機系の主鎖を有し;これらの環の1個以上は、さらなる置換若しくは非置換の炭化水素及び複素環基、又はそれらの組合せを含めた1個以上の官能基でさらに置換されており;連結部分は、少なくとも1(例えば1、2、3、4、5、6、...)個の連結クラスターを含有する。

【0113】

さらなる実施形態において、COFの連結部分は、1個以上の置換又は非置換環からなる有機系の主鎖を有し;これらの環の1個以上は、さらなる置換若しくは非置換の炭化水素及び複素環基、又はそれらの組合せを含めた1個以上の官能基でさらに置換されており;連結部分は、カルボン酸、エステル、アルデヒド、アミン、チオール、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、又は複素環式環のヘテロ原子、例えば、ピリジンにおけるNなどのいずれかである少なくとも1(例えば1、2、3、4、5、6、...)個の連結クラスターを含有する。

20

【0114】

別の実施形態において、COFの連結部分は、1個以上の置換又は非置換環からなる有機系の主鎖を有し;これらの環の1個以上は、さらなる置換若しくは非置換の炭化水素及び複素環基、又はそれらの組合せを含めた1個以上の官能基でさらに置換されており;連結部分は、カルボン酸、エステル、アルデヒド、アミン、又はヒドロキシルのいずれかである少なくとも1(例えば1、2、3、4、5、6、...)個の連結クラスターを含有する。

【0115】

別の実施形態において、COFの連結部分は、1個以上の置換又は非置換環からなる有機系の主鎖を有し;これらの環の1個以上は、さらなる置換若しくは非置換の炭化水素及び複素環基、又はそれらの組合せを含めた1個以上の官能基でさらに置換されており;連結部分は、少なくとも1(例えば1、2、3、4、5、6、...)個のアルデヒド又はヒドロキシル連結クラスターを含有する。

30

【0116】

別の実施形態において、COFの連結部分は、1個以上の置換又は非置換環からなる有機系の主鎖を有し;これらの環の1個以上は、さらなる置換若しくは非置換の炭化水素及び複素環基、又はそれらの組合せを含めた2個以上の官能基でさらに置換されており;連結部分は、少なくとも2(例えば2、3、4、5、6、...)個のアルデヒド又はヒドロキシル連結クラスターを含有する。

40

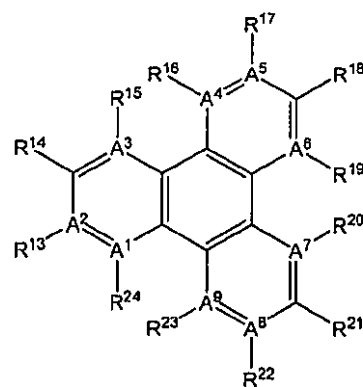
【0117】

さらに別の実施形態において、COFの連結部分は、1個以上の置換又は非置換環からなる有機系の主鎖を有し;これらの環の1個以上は、さらなる置換若しくは非置換の炭化水素及び複素環基、又はそれらの組合せを含めた2個以上の官能基でさらに置換されており;連結部分は、少なくとも4(例えば4、5、6、...)個のヒドロキシルクラスターを含有する。

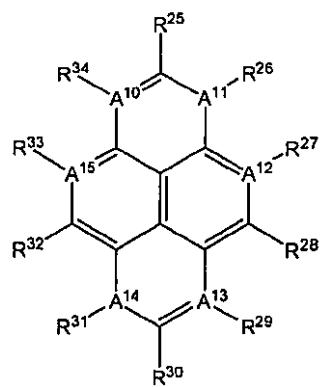
【0118】

特定の実施形態において、COFは、式II、III、IV、V、VII、VIII、IX、及びX:

【化 2 6】

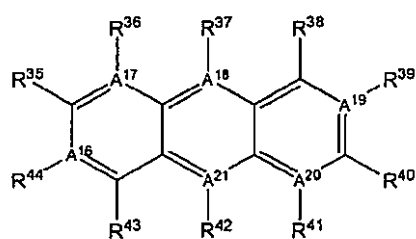


(II)

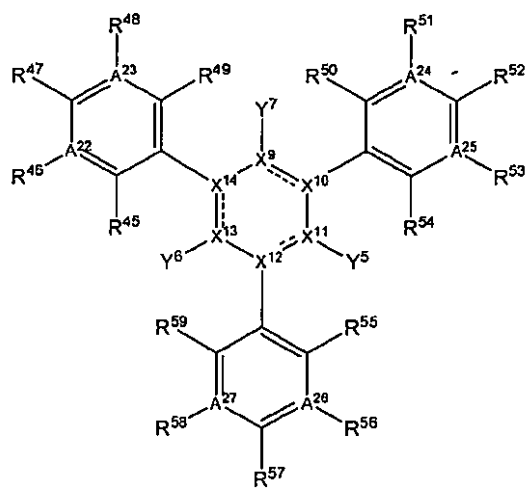


(III)

10

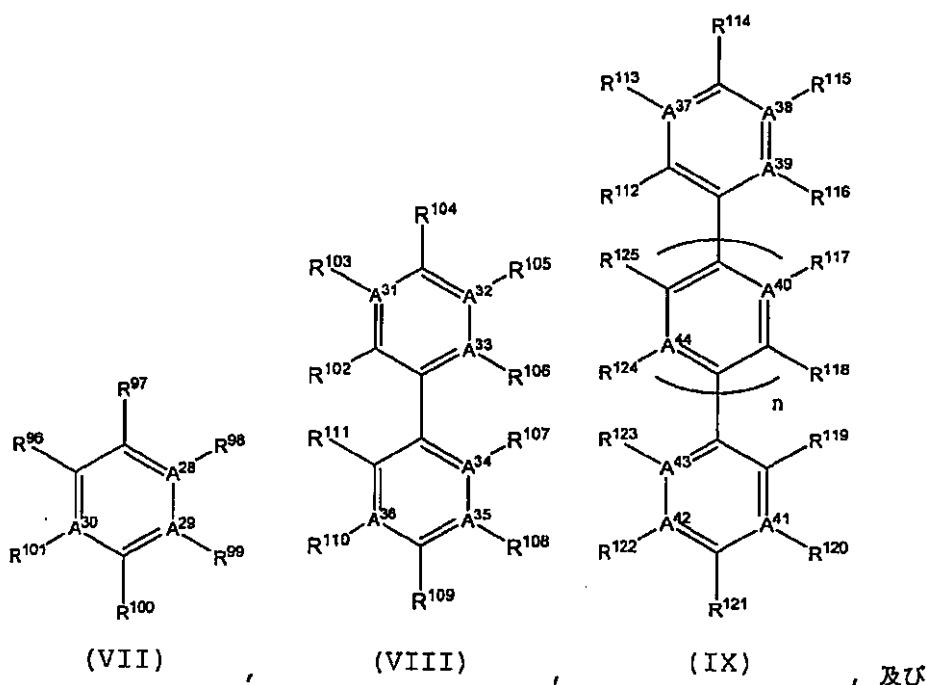


(IV)



(V)

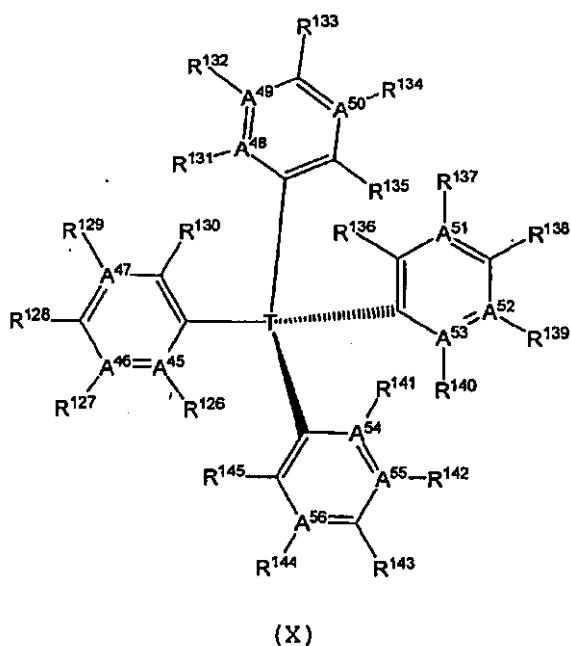
20



10

20

30



【 0 1 1 9 】

の構造を含む1個以上の連結部分から生成し、式中、

$A^1 \sim A^{56}$ は、独立して、C、Si、N及びPを含む群から選択され；

n は、1～8の数であり；

Tは、四面体分子構造をとることができる原子(例えば、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ)、四面体基、又は四面体クラスターであり；

$R^{13} \sim R^{145}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_{20})$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

$X^9 \sim X^{14}$ は、独立して、炭素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、及び窒素を含む群から選択され；

$Y^5 \sim Y^7$ は、独立して、H、D、及びFGを含む群から選択され；

40

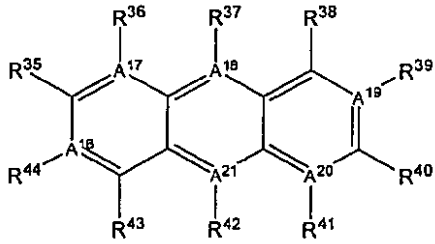
50

ただし、Xは、Yに結合することによりその最大原子価を超過することはできず；
Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【 0 1 2 0 】

さらなる実施形態において、本明細書に開示の1個以上のコアに連結することができる連結部分は、構造式(IV)：

【 化 2 7 】



(IV)

10

【 0 1 2 1 】

を有する化合物を含み、式中、

$A^{16} \sim A^{21}$ は、Cであり；

$R^{36} \sim R^{48}$ 、 $R^{41} \sim R^{43}$ は、Hであり；

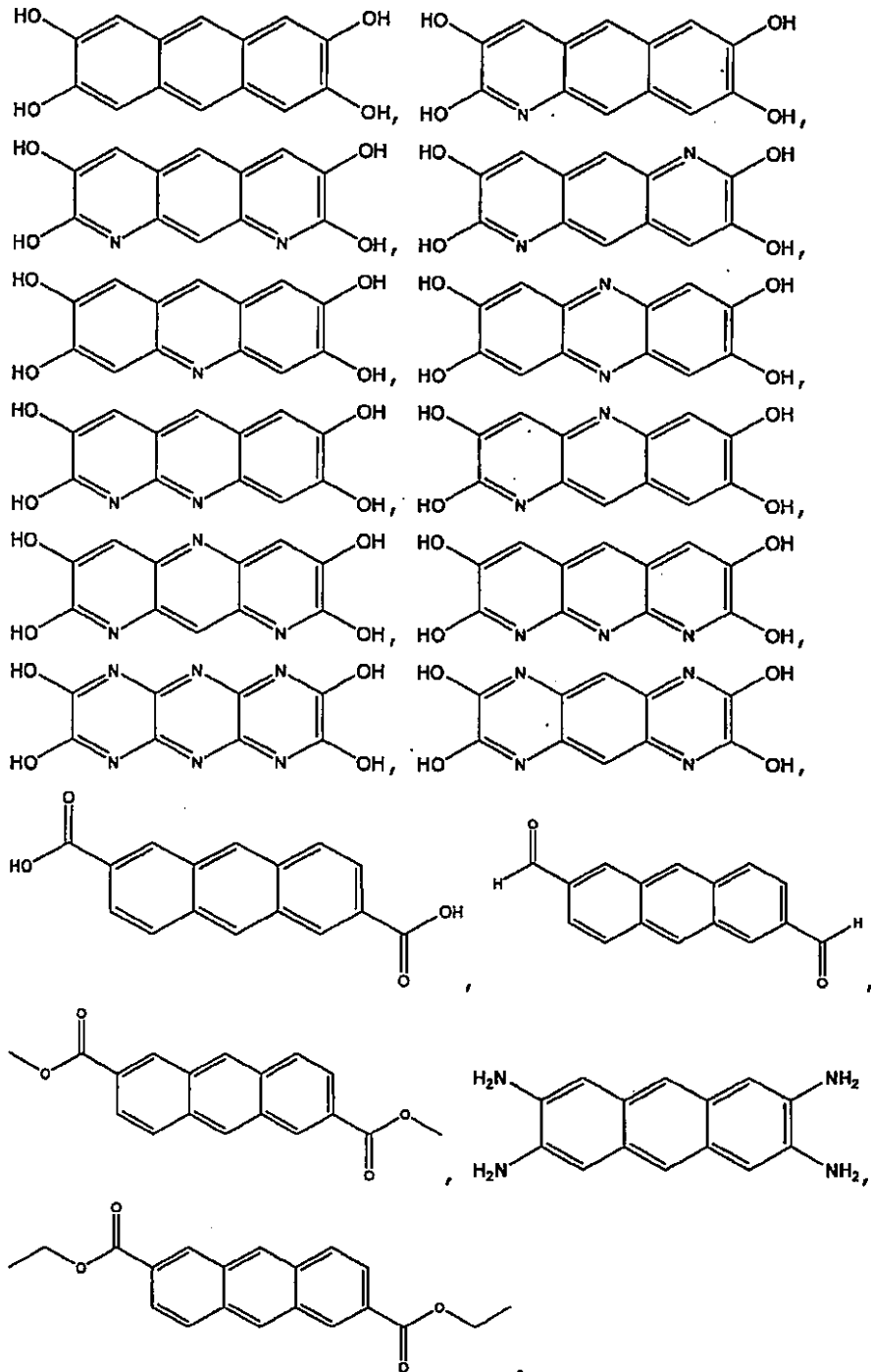
R^{35} 、 R^{44} 、 $R^{39} \sim R^{40}$ は、FGである。

20

【 0 1 2 2 】

さらなる実施形態において、本明細書に開示の1個以上のコアに連結することができる式(IV)の連結部分は、

【化 2 8】



10

20

30

【 0 1 2 3】

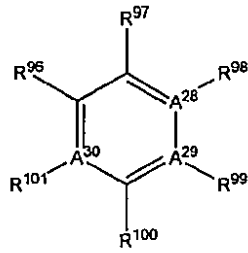
を含む群から選択される化合物である。

40

【 0 1 2 4】

別の実施形態において、本明細書に開示の1個以上のコアに連結することができる連結部分は、構造式(VII)：

【化 2 9】



(VII)

【 0 1 2 5】

10

を有する化合物を含み、式中、

A²⁸ ~ A³⁰は、独立して、C又はNのいずれかであり；

R⁹⁶ ~ R¹⁰¹は、独立して、H、D、FG、(C₁ ~ C₆)アルキル、置換(C₁ ~ C₆)アルキル、(C₁ ~ C₆)アルケニル、置換(C₁ ~ C₆)アルケニル、(C₁ ~ C₆)アルキニル、置換(C₁ ~ C₆)アルキニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルケニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルケニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキニル、(C₁ ~ C₈)シクロアルキル、置換(C₁ ~ C₈)シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

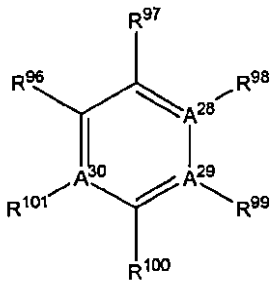
ただし、Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【 0 1 2 6】

20

さらなる実施形態において、本明細書に開示の1個以上のコアに連結することができる連結部分は、構造式(VII)：

【化 3 0】



(VII)

【 0 1 2 7】

30

を有する化合物を含み、式中、

A²⁸ ~ A³⁰は、Cであり；

R⁹⁶、R⁹⁸ ~ R⁹⁹、R¹⁰¹は、独立して、H又はDのいずれかであり；

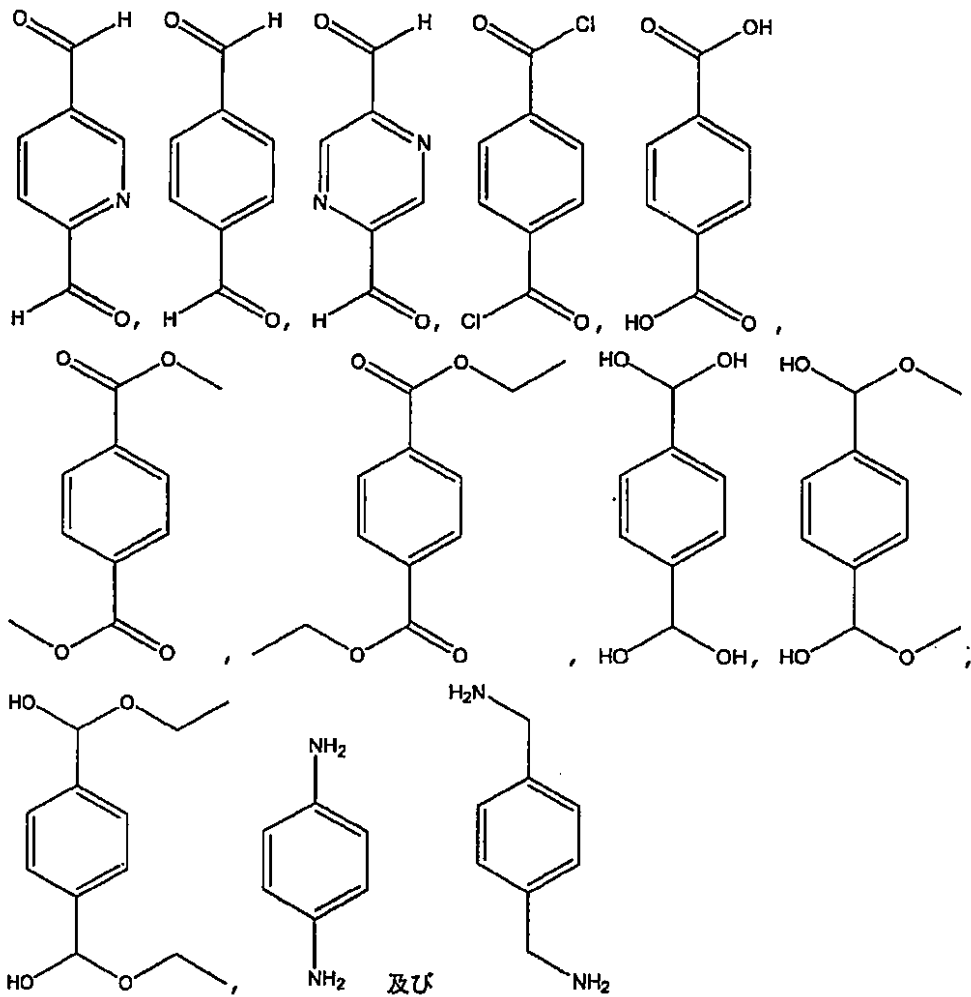
R⁹⁷及びR¹⁰⁰は、FGである。

【 0 1 2 8】

さらなる実施形態において、本明細書に開示の1個以上のコアに連結することができる式(VII)の連結部分は、

40

【化 3 1】



10

20

【 0 1 2 9 】

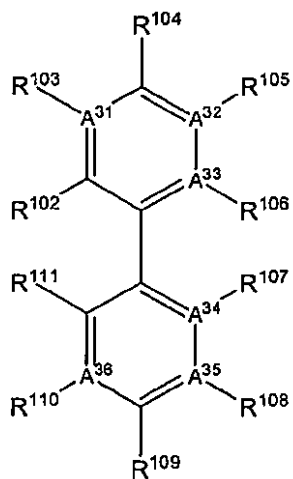
を含む群から選択される化合物である。

30

【 0 1 3 0 】

別の実施形態において、本明細書に開示の1個以上のコアに連結することができる連結部分は、構造式(VIII)：

【化 3 2】



40

(VIII)

【 0 1 3 1 】

を有する化合物を含み、式中、

50

$A^{31} \sim A^{36}$ は、独立して、C又はNのいずれかであり；

$R^{102} \sim R^{111}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

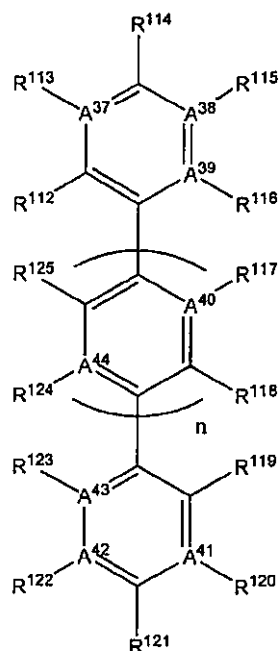
ただし、Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【 0 1 3 2 】

別の実施形態において、本明細書に開示の1個以上のコアに連結することができる連結部分は、構造式(IX)：

10

【化 3 3】



20

(IX)

30

【 0 1 3 3 】

を有する化合物を含み、式中、

n は、1～8の数であり；

$A^{37} \sim A^{44}$ は、独立して、C又はNのいずれかであり；

$R^{112} \sim R^{125}$ は、独立して、H、D、FG、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルケニル、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルケニル、ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、置換ヘテロ- $(C_1 \sim C_5)$ アルキニル、 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、置換 $(C_1 \sim C_8)$ シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

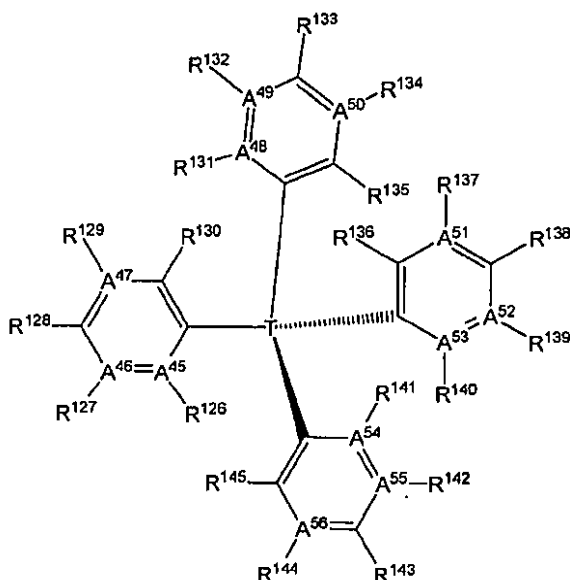
40

ただし、Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

【 0 1 3 4 】

別の実施形態において、本明細書に開示の1個以上のコアに連結することができる連結部分は、構造式(X)：

【化 3 4】



(X)

10

【 0 1 3 5】

20

を有する化合物を含み、式中、

Tは、C、Si、又はGeのいずれかであり；

A⁴⁵ ~ A⁵⁶は、独立して、C又はNのいずれかであり；

R¹²⁶ ~ R¹⁴⁵は、独立して、H、D、FG、(C₁ ~ C₆)アルキル、置換(C₁ ~ C₆)アルキル、(C₁ ~ C₆)アルケニル、置換(C₁ ~ C₆)アルケニル、(C₁ ~ C₆)アルキニル、置換(C₁ ~ C₆)アルキニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルケニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルケニル、ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキニル、置換ヘテロ-(C₁ ~ C₅)アルキニル、(C₁ ~ C₈)シクロアルキル、置換(C₁ ~ C₈)シクロアルキル、アリール、置換アリール、複素環、及び置換複素環を含む群から選択され；

ただし、Aは、Rに結合することによりその最大原子価を超過することはできない。

30

【 0 1 3 6】

連結部分は、ケージ及び環構造を含む2D及び3D-骨格を得るために、2個以上の連結クラスター(例えば、3個以上の連結クラスター)を有し得る。

【 0 1 3 7】

本開示は、1個以上の連結クラスターを介して1個以上の連結部分に共有結合により結合されている2個以上のコアを含むCOFを提供する。特定の実施形態において、1個以上の連結クラスターは、炭素、ホウ素、酸素、窒素及びリンを含む群から選択される1個以上の原子を含有する。別の実施形態において、1個以上の連結クラスターは、酸素又は窒素を含有する。

【 0 1 3 8】

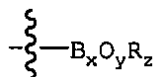
40

さらなる実施形態において、コア及び/又は連結部分は、少なくとも1個のホウ素含有連結クラスターを含有する。別の実施形態において、コア及び/又は連結部分は、非ホウ素含有連結クラスターと共有結合を形成するホウ素含有連結クラスターを含有する。さらなる実施形態において、コア及び/又は連結部分は、非ホウ素含有連結クラスターと縮合反応を介して共有結合を形成するホウ素含有連結クラスターを含有する。

【 0 1 3 9】

特定の実施形態において、本明細書に開示のコア及び/又は連結部分は、式

【化 3 5】

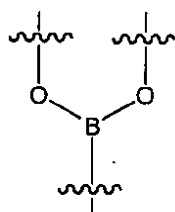


【0 1 4 0】

を有する少なくとも1(例えば1、2、3、4、5、6、...)個の連結クラスターを有し、式中、xは、1~2の数であり、yは、1~8の数であり、zは、1~8の数であり、Rは、H、D、又はFGである。別の実施形態において、コアは、少なくとも2個、少なくとも3個又は少なくとも4個のホウ素含有連結クラスターにより1個以上の連結部分に連結している。さらなる実施形態において、ホウ素含有連結クラスターは、連結を形成することができる少なくとも2個又は少なくとも4個の酸素を含む。例えば、本明細書に開示のホウ素含有連結クラスターは、式(VI):

10

【化 3 6】



(VI)

20

【0 1 4 1】

を含む。

【0 1 4 2】

本開示のCOFは、場合により、ゲスト種をさらに含むことができる。そのようなゲスト種は、共有結合で連結した有機ネットワークの表面積を増加させることができる。同様の様式で、本開示の共有結合で連結した有機ネットワークは、吸着化学種をさらに含む。そのような吸着化学種としては、例えば、アンモニア、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、アミン、メタン、酸素、アルゴン、窒素、有機染料、多環式有機分子、金属イオン、無機クラスター、有機金属クラスター、及びそれらの組合せが挙げられる。

30

【0 1 4 3】

本開示のCOFを形成する方法は、以下のスキーム、反応、及び実施例により示す。さらに、本明細書において提供するスキーム、反応及び実施例は、本開示のCOFを作製及び/又は合成するための例示的方法を説明するものであるが、これらのスキーム、反応及び実施例は、本開示のCOFを作製するための限定的な方法として示すものではない。本開示は、本明細書において示す合成反応、スキーム、及び/又は実施例の明らかな変形形態を包含し、反応条件を変えること(例えば、加熱及び/又は冷却ステップを追加、除去、及び/又は変更すること、蒸留ステップを追加、除去、及び/又は変更すること、モレキュラーシーブ等を使用して、又は使用せずに、一つ以上の反応の雰囲気を与与、除去、及び/又は変更すること);溶媒を除去、追加、又は置換すること;触媒を追加又は代替すること;連結クラスター官能基を変更及び/又は修飾すること(例えば、官能基を異なる官能基に変換すること、既存の官能基を修飾して反応性にする、特定の反応条件下で反応性となるように既存の官能基を修飾すること);各コア及び/又は連結部分の官能基を保護及び脱保護すること;並びに精製ステップを追加、代替、又は除去することが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0 1 4 4】

一般に、連結クラスターの組成に応じて、様々な反応機構を利用して、1個以上のコアと1個以上の連結部分の間に1個以上の共有結合を形成することができる。そのような反応機構の例としては、縮合、ラジカル、 S_N^1 、 S_N^2 、 S_N^A 、E1、E2、 $E1cB$ 脱離、ペリ環状、電子環状、シグマトロピー転位、付加環化、及び求電子芳香族置換が挙げられるが、これら

50

に限定されない。

【0145】

さらに、同じ条件下で或いは異なる条件下で異なって反応する連結クラスターを利用することにより、指向的又は非指向的に、不均一なネットを形成するように1個以上のコアと1個以上の連結部分とを共有結合により結合するようにCOFを調整することができる。例えば、様々な反応性を有する連結クラスターを有するコアは、予測的な様式で、連結部分からの様々な連結クラスターと反応することができる。そのような連結クラスターの反応性は、組成によって異なるだけでなく、立体効果、電子的効果、隣接原子効果、及び/又はそれらの組合せによっても異なることができる。

【0146】

一般に、1個以上の共有結合は、縮合反応、例えば、エナミン形成、イミン形成、Claisen縮合、アルドール縮合、Knoevenagel縮合、及びボロン酸系の縮合反応を使用することにより1個以上のコアと1個以上の連結部分の間に形成されるが、これらに限定されない。さらに、1個以上のコアと1個以上の連結部分の間に1個以上の共有結合を形成するために使用することができる一般的反応としては、Suzukiカップリング、Chan-Lamカップリング、Liebeskind-Sroglカップリング、一般的 S_N^1 系の反応、一般的 S_N^2 系の反応、オレフィンメタセシス、及び共役付加系の反応が挙げられるが、これらに限定されない。

【0147】

本開示の骨格の調製は、水性又は非水溶媒系のいずれかにおいて実施することができる。溶媒は、場合によって、極性若しくは非極性、又はそれらの組合せとすることができる。反応混合物又は懸濁液は、溶媒系、連結部分、及びコアを含む。反応溶液、混合物又は懸濁液は、触媒をさらに含有し得る。反応混合物は、反応成分に応じて、高温で加熱するか、又は周囲温度で維持することができる。

【0148】

骨格を作製するための反応において、及び/又は合成後の骨格反応用の非水溶媒として使用することができる非水溶媒の例としては、n-炭化水素系の溶媒、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタデカン、及びドデカンなど;分岐鎖状及びシクロ-炭化水素系の溶媒、例えば、シクロヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロペンタンなど;アリール及び置換アリール系の溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、シアノベンゼン、ナフタレン、及びアニリンなど;炭化水素及びアリール系の混合溶媒、例えば、混合ヘキサン、混合ペンタン、ナプサ(naptha)、及び石油エーテルなど;アルコール系の溶媒、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、n-ブタノール、イソブタノール、2-メチル-1-ブタノール、tert-ブタノール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1-ペタノール(2-methyl-1-petanol)、及び2-ペンタノールなど;アミド系の溶媒、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、及び2-ピロリドンなど;アミン系の溶媒、例えば、ピペリジン、ピロリジン、コリジン、ピリジン、モルホリン、キノリン、エタノールアミン、エチレンジアミン、及びジエチレントリアミンなど;エステル系の溶媒、例えば、酢酸ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸tert-ブチル、炭酸ジエチル、酢酸エチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチル、炭酸エチレン、酢酸ヘキシル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸メチル、酢酸プロピル、及び炭酸プロピレンなど;エーテル系の溶媒、例えば、ジ-tert-ブチルエーテル、ジエチルエーテル、ジグリム、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン(THF)、及びテトラヒドロピランなど;グリコールエーテル系の溶媒、例えば、2-ブトキシエタノール、ジメトキシエタン、2-エトキシエタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、及び2-メトキシエタノールなど;ハロゲン化系溶媒、例えば、四塩化炭素、クロロベンゼン、クロロホルム、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエテン、ジクロロメタン(DCM)、ジヨードメタン、エピクロロヒドリン、ヘキサクロロブタジエン、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、ペルフルオロデカリン、ペルフルオロヘキサン、テト

10

20

30

40

50

ラブロモメタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、1,3,5-トリクロロベンゼン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、1,2,3-トリクロロプロパン、トリフルオロ酢酸、及び2,2,2-トリフルオロエタノールなど;無機系の溶媒、例えば、塩化水素、アンモニア、二硫化炭素、塩化チオニル、及び三臭化リンなど;ケトン系の溶媒、例えば、アセトン、ブタノン、エチルイソプロピルケトン、イソホロン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、及び3-ペンタノンなど;ニトロ及びニトリル系の溶媒、例えば、ニトロエタン、アセトニトリル、及びニトロメタンなど;硫黄系の溶媒、ジメチルスルホキシド(DMSO)、メチルスルホニルメタン、スルホラン、イソシアノメタン、チオフエン、及びチオジグリコール;尿素、ラクトン及びカーボネート系の溶媒、例えば、1-3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン(DMPU)、1-3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ブチロラクトン、cis-2,3-ブチレンカーボネート、trans-2,3-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネートなど;カルボン酸系の溶媒、例えば、ギ酸、酢酸、クロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、カプロン酸、シュウ酸、及び安息香酸など;ホウ素及びリン系の溶媒、例えば、ホウ酸トリエチル、リン酸トリエチル、ホウ酸トリメチル、及びリン酸トリメチルなど;重水素含有溶媒、例えば、重水素化アセトン、重水素化ベンゼン、重水素化クロロホルム、重水素化ジクロロメタン、重水素化DMF、重水素化DMSO、重水素化エタノール、重水素化メタノール、及び重水素化THFなど;並びに任意の適切なそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

30

40

50

【0149】

別の実施形態において、該骨格の合成において溶媒系として使用する非水溶媒は、7未満のpHを有する。さらなる実施形態において、該骨格を合成するのに使用する溶媒系は、7未満のpHを有する水溶液である。別の実施形態において、該骨格の合成において溶媒系として使用する非水溶媒は、7超のpHを有する。さらなる実施形態において、該骨格を合成するのに使用する溶媒系は、7超のpHを有する水溶液である。さらなる実施形態において、該骨格を合成するのに使用する溶媒系は、中性pHを有する水溶液又は非水溶液である。さらなる実施形態において、該骨格を合成するのに使用する溶媒系は、メシチレンを含有する。別の実施形態において、該骨格を合成するのに使用する溶媒系は、酢酸を含有する。さらなる実施形態において、該骨格を合成するのに使用する溶媒系は、アルコールを含有する。

【0150】

当業者は、出発反応物に基づいて、及び/又は本開示の材料を得るのに特定の溶媒(複数可)の選択が非常に重要であると考えられていない場合、適切な溶媒又は適切な溶媒の混合物を容易に決定することができよう。

【0151】

COF結晶性生成物は、多結晶性又は単結晶のいずれかとすることができる。例えば、化学反応後、大きい表面積を有する多孔質の半結晶性～結晶性の有機材料が生じる。

【0152】

本開示のCOFは、任意の骨格/構造を仮定することができる。例えば、本開示の方法を使用すると、以下の骨格タイプコードのいずれかを有するCOFを得ることができる: ABW AC O AEI AEL AEN AET AFG AFI AFN AFO AFR AFS AFT AFX AFY AHT ANA APC APD AST ASV ATN ATO ATS ATT ATV AWO AWW BCT *BEA BEC BIK BOG BP H BRE CAN CAS CDO CFI CGF CGS CHA CHI CLO CON CZP DAC DDR DFO DFT DOH DON EAB EDI EMT EON EPI ERI ESV ETR EUO EZT FAR FAU FER FRA GIS GIU GME GON GOO HEU IFR IHW ISV ITE ITH ITW IWR IWV IWW JBW KFI LAU LEV LIO LIT LOS LOV LTA LTL LTN MAR MAZ MEI MEL MEP MER MFI MFS MON MOR MOZ MSE MSO MTF MTN MTT MTW MWW NAB NAT NES NON N PO NSI OBW OFF OSI OSO OWE PAR PAU PHI PON RHO RON RRO RSN RTE RT H RUT RWR RWY SAO SAS SAT SAV SBE SBS SBT SFE SFF SFG SFH SFN SFO SGT SIV SOD SOS SSY STF STI STT SZR TER THO TON TSC TUN UEI UFI

UOZ USI UTL VET VFI VNI VSV WEI WEN YUG ZON。

【0153】

別の態様において、上述の共有結合性有機骨格は、共有結合性有機骨格の表面積を増加させる相互侵入型の共有結合性有機骨格を含み得る。本開示の骨格は、有益なことに、そのような相互侵入を排除することができるが、相互侵入型骨格の包含を使用して表面積を増加させてもよい場合がある。

【0154】

本開示のCOFは、最初に様々な官能基を有する複数の連結部分を利用することにより生成できることをさらに予期しており、合成後に、これらの官能基のうちの少なくとも1個をCOFの様々な官能基で修飾、置換、又は脱離できる。換言すると、少なくとも1個の連結部分は、合成後にポスト骨格反応物と反応させてCOFの官能基の多様性をさらに増加させることができる官能基を含む。

10

【0155】

COFの合成後、COFは、配座数を有していてもいなくてもよい1種以上のポスト骨格反応物と反応させることにより、さらに修飾することができる。特定の実施形態において、合成した状態のCOFをポスト骨格反応物と反応させない。別の実施形態において、合成した状態のCOFを少なくとも1種のポスト骨格反応物と反応させる。さらに別の実施形態において、合成した状態のCOFを少なくとも2種のポスト骨格反応物と反応させる。さらなる実施形態において、合成した状態のCOFを少なくとも1種のポスト骨格反応物と反応させ、その結果、該骨格に配座数が付与される。

20

【0156】

本開示により、該骨格の合成後に官能基をポスト骨格反応物で修飾、置換、又は脱離する化学反応が、反応において使用する官能基のタイプ及び/又はポスト骨格反応物に応じて1種以上の同様の又は非常に異なる化学反応機構を使用し得ることを予期している。本開示により予期している化学反応機構の例としては、縮合、ラジカル、 S_N^1 、 S_N^2 、 S_N^A 、 $E1$ 、 $E2$ 、 $E1cB$ 脱離、求核性内部置換(S_N^i)、ペリ環状、電子環状、シグマトロピー転位、付加環化、及び求電子芳香族置換、求電子付加、酸化、還元、付加環化、閉環メタセシス(RCM)、ペリ環状、電子環状、転位、カルベン、カルベノイド、クロスカップリング、及び分解が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0157】

適切な反応性の官能性を有する前述の連結部分及び/又はコアの全ては、さらなる官能性をCOFに付加するための適切な反応物ポスト骨格合成(reactant post framework synthesis)により化学変換することができる。合成後のCOF内の有機部分及び/又はコアを修飾することにより、これまでは利用しにくかった、或いは大きな困難及び/又は費用を伴ってしか利用できなかった官能基の利用が可能且つ容易となる。

40

【0158】

本開示により、化学選択性を強化するために、別の官能基に関して望ましい化学反応時に好ましくない生成物を生成するであろう1個以上の官能基を保護し、次いで、所望の反応が完了した後にこの保護基を脱保護することが望ましい可能性があることをさらに予期している。そのような保護/脱保護戦略の採用は、1個以上の官能基に関して使用することができる。

【0159】

本明細書に開示の反応の速度を増加させるために、他の薬剤を添加することができ、触媒、塩基、及び酸を添加することを含む。

【0160】

別の実施形態において、ポスト骨格反応物は、金属イオンに結合する、骨格の疎水性を増加させる、骨格のガス収着を調節する、骨格の孔径を調節する、及び触媒を骨格に係留することを含む群から選択される性質を有するように選択する。

【0161】

一実施形態において、ポスト骨格反応物は、飽和又は不飽和複素環とすることができる

50

。

【0162】

別の実施形態において、ポスト骨格反応物は、N、S、及びOなどの原子を含む官能基と共に1~20個の炭素を有する。

【0163】

さらに別の実施形態において、ポスト骨格反応物は、骨格における細孔のサイズを調節するように選択する。

【0164】

別の実施形態において、ポスト骨格反応物は、骨格の疎水性を増加させるように選択する。

10

【0165】

さらなる実施形態において、ポスト骨格反応物は、骨格に対する触媒効率を増加又は付与するように選択する。

【0166】

さらなる実施形態において、ポスト骨格反応物は、骨格の電荷移動度を増加させるように選択する。

【0167】

別の実施形態において、ポスト骨格反応物は、骨格が電荷を保持する時間を増加させるように選択する。

20

【0168】

別の実施形態において、ポスト骨格反応物は、有機金属錯体を骨格に係留することができるように選択する。そのような係留された有機金属錯体は、例えば、不均一系触媒として使用することができる。

さらに別の実施形態において、ポスト骨格反応物は、骨格のガス分離を調節するように選択する。特定の実施形態において、ポスト骨格反応物は、金属イオンをキレート化するとき骨格の表面に電気双極子モーメントを生成する。

【0169】

本開示の一実施形態において、COFを含むガス貯蔵材料を提供する。有益なことに、COFは、ガス分子を貯蔵するための1個以上の部位を含む。本開示のガス貯蔵材料内に貯蔵することができるガスは、細孔又は相互侵入型の多孔質ネットワークの表面の1個以上の部位への付着のために利用可能な電子密度を有するガス分子を含む。そのような電子密度には、2個の原子間に複数の結合を含有する分子又は孤立電子対を有する分子が含まれる。そのようなガスの好適な例としては、ガスアンモニア、アルゴン、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、及びそれらの組合せを含む群から選択される成分を含むガスが挙げられるが、これらに限定されない。特に有用な変形形態において、ガス貯蔵材料は、水素(H₂)を貯蔵するのに使用される水素貯蔵材料である。別の特に有用な変形形態において、ガス貯蔵材料は、ガス状の混合物から二酸化炭素を分離するのに使用することができる二酸化炭素貯蔵材料である。

30

【0170】

この実施形態の変形形態において、ガス貯蔵部位は、COF内に細孔を含む。改良において、この活性化は、COFから1個以上の化学的部分(ゲスト分子)を除去することを伴う。一般に、そのようなゲスト分子としては、水、COF内に含有されている溶媒分子、及び付着に利用可能な電子密度を有する他の化学的部分などの種が挙げられる。

40

【0171】

本明細書において提供するCOFは、気体吸着用の複数の細孔を含む。一つの変形形態において、複数の細孔は、単峰性のサイズ分布を有する。別の変形形態において、複数の細孔は、多様な(例えば、二峰性の)サイズ分布を有する。

【0172】

収着は、原子又は分子と標的材料との会合を生じるプロセスを指す一般的用語である。収着は、吸着及び吸収の両方を含む。吸収とは、原子又は分子が多孔質材料のバルクに移

50

動するプロセス、例えば、スポンジによる水の吸収などを指す。吸着とは、原子又は分子がバルク相(すなわち、固体、液体、又はガス)から固体又は液体表面に移動するプロセスを指す。吸着という用語は、液体及びガスが固体表面と接触している状況で使用する事ができる。固体表面に吸着された分子は、一般的に、吸着質と呼ばれ、それらが吸着された表面は、基材又は吸着剤と呼ばれる。吸着は、通常、等温線、すなわち、吸着剤上の吸着質の量を、その圧力(ガスの場合)又は濃度(液体の場合)と関連付ける関数を介して説明される。一般に、脱着とは、吸着の逆を指し、表面に吸着された分子がバルク相に戻されるプロセスである。

【0173】

多孔質化合物がゲスト分子を吸着することは知られているが、吸着の機構は複雑である。基礎研究のために、吸着剤と吸着質の間の特定の相互作用を考慮する必要があるので、その構造が適切に組織化された新しいクラスの材料の開発が必要条件である。近來発見されたCOFの結晶性多孔質材料は、一般的知識を系統的に獲得するための良好な候補である。すなわち、見掛け表面積及び細孔体積だけではなく、孔径分布及び吸着部位もAr等温線の使用により分析する必要がある。

10

【0174】

2種のCOFをAr貯蔵材料の標準品として試験した。これらの化合物は、様々な孔径及び官能性を有するので、Ar収着挙動に関する系統的研究が可能となるはずである。ガス収着等温線は、87Kの低圧領域(最大で760トル)下で測定した。

【0175】

これらの材料は、収着装置用の標準化合物として使用され、得られる結果は、様々な工業プラント(すなわち、化学物質の分離又は回収)を改善するのに役立つであろう。

20

【0176】

よく研究された活性炭に優るCOFの利点は、頑強な多孔質構造、並びに適切な有機リンカー及び/又は金属イオンの選択により細孔及び表面の官能化が容易になることに関連する。回収したデータは、孔径分布を推定するためのDFT計算に適用できるはずであり、これは、等温線分析において魅力的な方法である。

【0177】

ガス収着の能力は、Ar等温線を測定することにより試験されており、いくつかの材料は既にグラム規模での合成が成功している。

30

【0178】

これらの材料及び理論的知識は、ガス分離及び貯蔵システムを運営している化学工業会社にとって望ましいであろう。

【0179】

一実施形態において、本明細書において提供する材料は、メタンの貯蔵及び天然ガスの精製のために使用することができる。よく研究された活性炭に優るCOFの利点は、頑強な多孔質構造、並びに適切な有機リンカーの選択により細孔及び表面の官能化が容易になることに関連する。本開示における改善は、i)CH₄収着に最適な孔径が発見されたこと、及びii)官能化化合物が良好な収着能力を示すことである。これらの発見により、COFは、より選択的及びより効率的なガス収着及び精製用吸着剤となる。ガス収着の能力は、幅広い範囲の圧力下でCH₄等温線を測定することにより試験されてきた。一部の化合物は、吸着剤又は分離剤として広く使用されているゼオライト13X及びMAXSORB(炭素粉末)より高い能力を示した。

40

【0180】

これらの材料は、CH₄分子との親和性を調節するのに重要な因子である最適化された細孔構造及び/又は官能化された細孔系を有するので、ガスの貯蔵及び分離用の新しい多孔質材料を得ることを願っている会社にとって望ましいであろう。実際に、CH₄と吸着剤の間の適切な親和性は、該材料の表面を汚染することなく天然ガスを精製するのに効果的であろう。

【0181】

50

別の実施形態において、該材料は、ガスの貯蔵及び分離のために使用することができる。よく研究された活性炭及びゼオライトに優るCOFの利点は、頑強な多孔質構造、並びに適切な有機リンカー及び/又は金属イオンの選択により細孔及び表面の官能化が容易になることに関連する。本開示におけるいくつかの改善は、i)CO₂収着に最適な孔径が発見されたこと、及びii)官能化化合物が良好な収着能力を示すことである。これらの発見により、COFは、より選択的及びより効率的なガス収着及び分離吸着剤となる。本明細書において提供するものは、可逆的な二酸化炭素貯蔵用の吸着剤として、官能化された細孔、大きい表面積、並びに高い化学的及び熱的安定性を有する多孔質共有結合性有機骨格(COF)である。環境的観点からCO₂(すなわち、温室効果ガス)の除去が重要な問題であることを考慮すると、実現可能なCO₂貯蔵材料の開発は、急を要する問題である。

10

【0182】

これらの材料は、CO₂分子との親和性を調節するのに重要な因子である最適化された細孔構造及び/又は官能化された細孔系を有するので、ガスの貯蔵及び分離用の新しい多孔質材料を得ることを願っている会社にとって望ましいであろう。実際に、CO₂と吸着剤の間の適切な親和性は、該材料の表面を汚染することなくCO₂を除去するのに効果的であろう。

【0183】

本明細書において提供するものは、可逆的な水素貯蔵用の吸着剤として、官能化された細孔、大きい表面積、並びに高い化学的及び熱安定性を有する多孔質COFである。これらの材料は、有意な量のH₂を安全且つ実際的な様式で貯蔵するために幅広く適用可能である。

20

【0184】

別の実施形態において、該材料は、水素駆動燃料電池用のH₂タンクにおいて使用することができる。

【0185】

よく研究された活性炭に優るCOFの利点は、頑強な多孔質構造、並びに適切な有機リンカー及び/又は金属イオンの選択により細孔及び表面の官能化が容易になることに関連する。本開示の態様は、i)H₂収着に最適な孔径が発見されたこと、及びii)官能化された化合物が良好な収着能力を示すことである。これらの発見により、COFは、より選択的及びより効率的なH₂貯蔵材料となる。

30

【0186】

これらの材料は、H₂駆動燃料電池用の新しい多孔質材料を得ることを願っている自動車会社にとって望ましいであろう。

【0187】

本開示は、目的の分析物の存在を検知することができる化学センサー(例えば抵抗測定センサー)も提供する。哺乳類嗅覚系の類似物として作用するセンサーの開発に相当な関心が集まっている。しかし、センサーシステムは、汚染されやすい。本開示の多孔質構造は、汚染を制限する、境界の明瞭な相互作用領域を提供する。例えば、伝導性のポリマー(例えば、ポリ(アニリン)及びポリチオフェン)、伝導性のポリマーと非伝導性のポリマーとの複合材、及び伝導性の材料と非伝導性の材料との複合材を含めた様々なポリマーがセンサーシステムにおいて使用されている。抵抗測定システムにおいて、各伝導性リードは、電流がリード間を横切り、センサー材料の中を横切るように、伝導性の材料により隔てられている。分析物に結合させると、該材料内の抵抗が変化し、したがって、検出可能なシグナルが生成される。本開示のCOFを使用すると、センサー材料を取り囲む領域が限定され、汚染物質がセンサー材料と接触するのを制限する「フィルター」として機能し、したがって、センサーの特異性を増加させる。

40

【0188】

さらに別の実施形態において、本開示は、ディスプレイ及びスクリーン並びに他の構成要素において使用するための本開示のCOFを含む電気デバイスを提供する。

【0189】

50

以下の非限定的な実施例は、本明細書において提供する様々な実施形態を例示するものである。当業者は、本明細書において提供する主題の精神及び請求項の範囲内の多くの変形形態を認識するであろう。

【実施例】

【0190】

合成反応及び関連スキーム：全ての反応は、グローブボックス又はSchlenk管技術のいずれかを使用してアルゴン下で実施した。アセトン(99.8%、極乾燥)をAcres Chemicalsから購入した。メシチレン(98%)をFlukaから購入し、使用前に乾燥させなかった。テトラヒドロフラン(HPLC等級、Aldrich)を使用前にMBraun溶媒精製系に通した(アルミナ及びモレキュラーシーブカラム)。核磁気共鳴(NMR)分光分析用の重水素化溶媒(Cambridge Isotope Laboratories)をそのまま使用した。その他の出発原料及び溶媒は、全て、別段の指定のない限り、Aldrich Chemical Co.から得、さらに精製することなく使用した。分析的薄層クロマトグラフィー(TLC)を、シリカゲル60-F₂₅₄(Merck 5554)でプレコートしたガラス板で実施した。公表されている手順を使用して、テトラ(p-アミノ-フェニル)ポルフィリン(TAPP)及び2,3,4,5-テトラヒドロキシアントラセン(THAn)を合成した。試薬で満たし液体N₂でフラッシュ凍結した(flash frozen)Pyrex(登録商標)ガラス管を、該管の開口端を短い標準的ゴムホースの内側にはめ込み、さらに、該ホースを、所望の内部圧力に達したときにこの集成体を動的真空から隔離するために閉めることができるすりガラスコックに固定することにより、Schlenk管を使用して排気した。酸素-プロパントーチを使用して、所望の静的真空下で該管を封止した。¹H及び¹³C NMRスペクトルは、特に断りのない限り、周囲温度でBruker Avance 500MHz分光計で記録した。化学シフトは、残留する非重水素化溶媒に対応するシグナルに対するppmで報告する(CDCl₃: 7.26ppm、DMSO-d₆: 2.50ppm)。Micromass Q-TOF Ultima質量分光計で高分解能エレクトロスプレーイオン化質量スペクトル(HRMS-ESI)を測定した。報告した分子質量(m/z)値は、最も存在度の大きいモノアイソトピック質量であった。Shimadzu IRAffinity-1 FT-IR系を使用して、KBrペレットからフーリエ変換赤外(FT-IR)スペクトル(4000~400cm⁻¹)を得た。

10

20

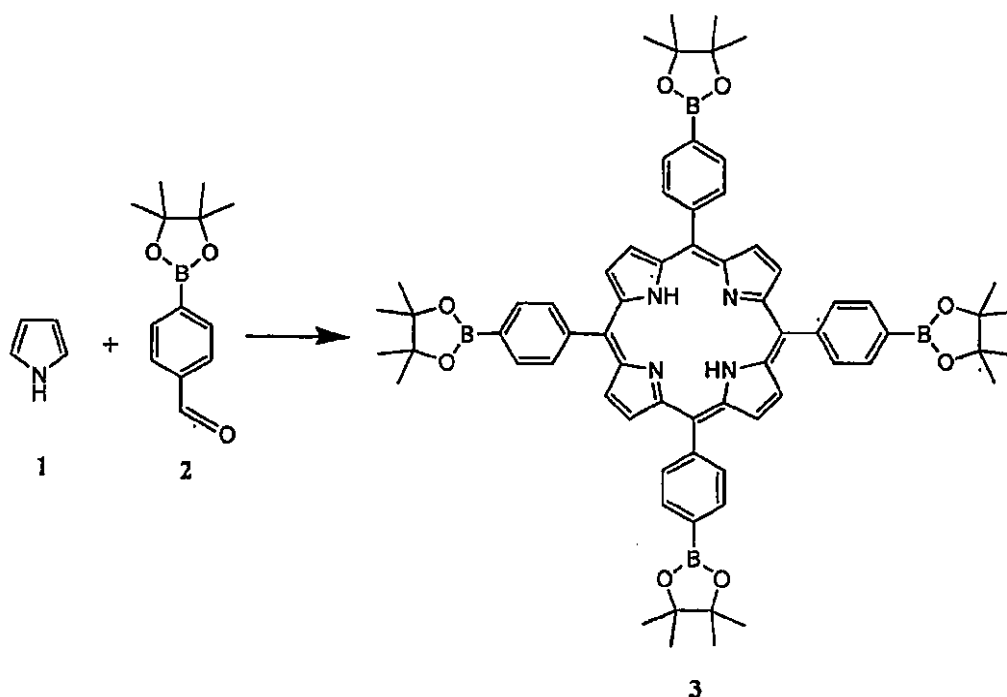
【0191】

スキームIは、5,10,15,20-テトラキス-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)-フェニル]-ポルフィリン(中間体1)の合成を示すものである。

30

【化37】

スキームI



40

50

【 0 1 9 2 】

5,10,15,20-テトラキス-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)-フェニル]-ポルフィリン(中間体1) 3:アルゴン雰囲気下で、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1.0mL)を、クロロホルム(900mL)に溶解したピロール1(1.8mL、26.0mmol)及びアルデヒド2(6.0g、26.0mmol)の溶液に添加した。周囲温度で2hの撹拌後、p-クロラニル(10.5g、42mmol)を添加した。混合物を周囲温度で1時間撹拌し、次いで、トリエチルアミン(2mL)を急冷 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ に添加した。混合物を焼結Buchner漏斗上のシリカの層に通し、次いで、濾液が無色に見えるまでクロロホルムで洗浄した。濾液を真空中で濃縮した後、得られた粗固形物を過剰なメタノールで粉碎し、濾過し、メタノール(500mL)で完全に洗浄して、化合物3を紫色の固体として得た(3.8g、収率=13%)。 ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): 8.85 (s, 8H, ピロール-H), 8.23 (AB q, J_{AB} = 8.0 Hz, 10.0 Hz, 16H, Ar-H), 1.53 (s, 48H, Me-H). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): 145.08, 135.11, 133.03, 120.12, 84.14, 77.25, 25.08. HRMS-ESI: $\text{C}_{68}\text{H}_{74}\text{B}_4\text{N}_4\text{O}_8$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ の計算値 m/z = 1119.5957, 実測値 m/z = 1119.6047。

10

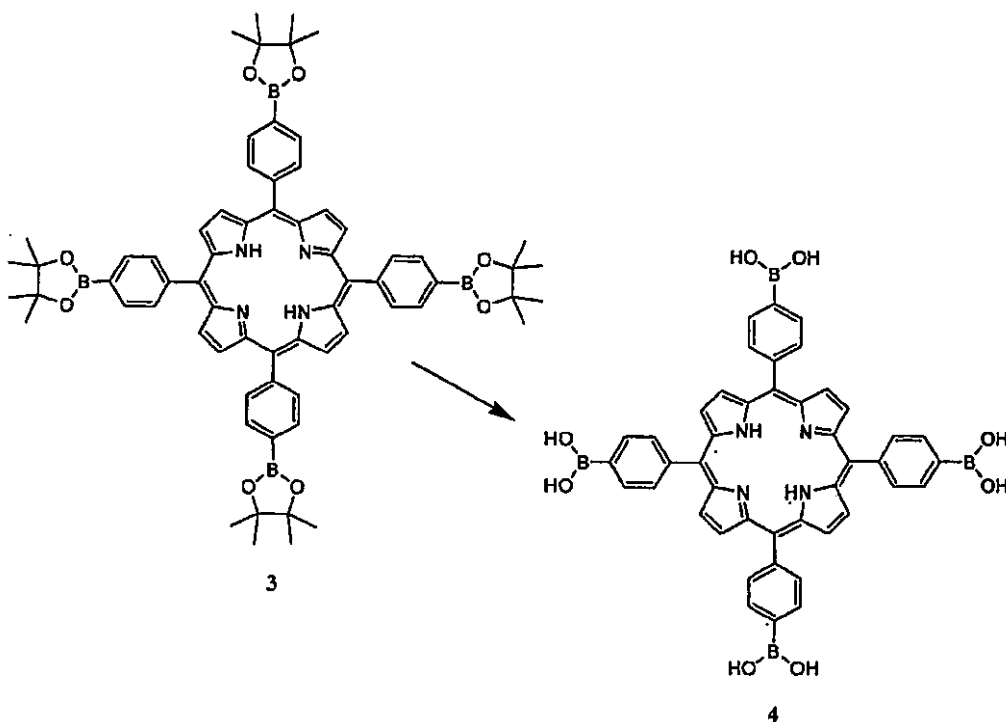
【 0 1 9 3 】

スキームIIは、テトラ(p-ボロン酸-フェニル)ポルフィリン(TBPP)、本開示のコアの合成を示すものである。

【 化 3 8 】

スキームII

20



30

【 0 1 9 4 】

テトラ(p-ボロン酸-フェニル)ポルフィリン(TBPP) 4:過ヨウ素酸ナトリウム(6.0g)を、3(2.5g、2.2mmol)のTHF/ H_2O (4:1)(100mL)溶液に添加した。60℃で30mLの該溶液の撹拌後、1M HCl(20mL)を添加した。混合物を周囲温度で約16時間撹拌した。溶媒を真空中で除去した。得られた粗固形物を水に再懸濁し、濾過し、水(200mL)で完全に洗浄した。次いで、粗固形物をクロロホルム(300mL)で洗浄して、未反応の3及び部分的に脱保護された生成物を溶解して、実質的に純粋な4を暗い紫色の固体(830mg、47%)として得た。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K): PPM 8.21 (AB q, 16 H, J_{AB} = 7.7 Hz, 11.0 Hz, Ar-H) 8.39 (brs, 8H, B-OH), 8.83 (s, 8H, ピロール-H), -2.70 (s, 2H, ピロール-N-H). ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K): 148.05, 139.40, 138.50, 125.40, 82.10. HRMS-ESI: $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{B}_4\text{N}_4\text{O}_8$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ の計算値 m/z = 791.2827, 実測値 m/z = 791.2867。

40

【 0 1 9 5 】

50

ソルボサーマル反応により本開示のCOFを合成した。COF-366の場合、FT-IR分光分析法及びマジック角回転(CP-MAS)NMR分光技術を用いた ^{13}C 交差分極により、ポルフィリンとテレフタルアルデヒド(terephthalaldehyde)の間のイミン結合の形成を確認した。FT-IRスペクトルは、イミン種の $\text{C}=\text{N}$ 伸縮($\nu_{\text{C}=\text{N}}=1620$ 及び 1249cm^{-1})を明確に示し、一方、 ^{13}C CP-MAS NMRスペクトルは、 $\text{C}=\text{N}$ 結合の炭素に関して、 156.95ppm で共鳴を有する。

【0196】

スキームIIIは、2種の本開示のCOF(COF-366及びCOF-66)の合成を提示する。

【化39】

スキームIII

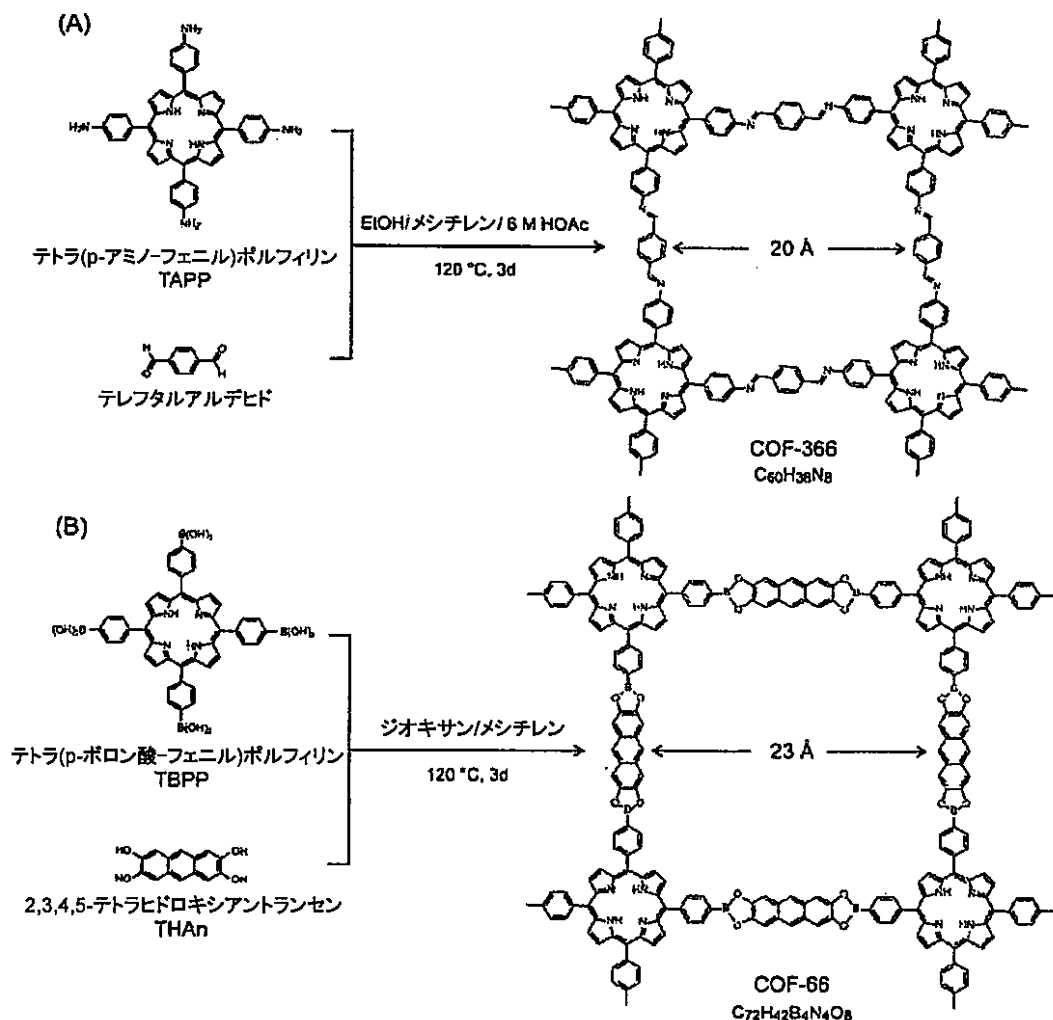
10

20

30

40

50



【0197】

COF-366: Pyrex(登録商標)管を、テレフタルアルデヒド(5.6mg、0.04mmol)、テトラ(p-アミノフェニル)ポルフィリン(TAPP)(13.5mg、0.02mmol)、0.5mLのエタノール、0.5mLのメシチレン、及び0.1mLの6M水性酢酸で満たした。該管を77K(液体 N_2 浴)でフラッシュ凍結し、内部圧力が150mTorrとなるまで排気し、次いで、炎で封止した。反応物を120 で72h加熱した。得られた紫色の固体を遠心分離により単離し、1,4-ジオキサソラン、テトラヒドロフラン、及びアセトンで洗浄した。紫色の固体を周囲温度、 10^{-2}mTorr で12h乾燥させて、表題生成物を粉末(14mg; 収率=79%)として得た。IR (KBr, cm^{-1}) 3426 (br), 1620 (s), 1512 (m), 1466 (m), 1420 (w), 1381 (m), 1288 (m), 1249 (m), 1180 (s), 1118 (w), 802 (s), 733 (w), 656 (w), 556 (w)。

【0198】

COF-66: 0.5mLジオキサソラン及び0.5mLメシチレンの混合物中のテトラ(p-ボロン酸-フェニル)ポルフィリン(TBPP)(15.8mg、0.02mmol)及び2,3,4,5-テトラヒドロキシアントラセン(

THAn)(10.0mg、0.04mmol)の混合物を120 °で72h加熱した。得られた固体を遠心分離により回収し、無水ジオキサン、及び無水アセトンで洗浄した。次いで、固体を周囲温度、10⁻²mTorrで12h乾燥させて、表題生成物を緑色がかった紫色の粉末として得た。(14mg; 収率=72%)。IR (KBr, cm⁻¹) 3425 (br), 1651 (m), 1604 (s), 1596 (m), 1536 (w), 1495 (m), 1458 (m), 1342 (vs), 1234 (vs), 1164 (s), 980 (w), 863 (m), 832 (w), 710 (w), 644 (w)。

【0199】

粉末X線回折分析:Bruker D8-アドバンス -2 回折計を、1600W(40kV、40mA)出力で、NiでフィルターしたCu K 線の集束照射を採用し、6°の電子窓を有する位置敏感検出器(PSD)を備えた反射Bragg-Brentano配置で使用して、粉末X線回折データを収集した。幅広のスパチュラから粉末を落とすことにより試料をゼロバックグラウンド試料保持器に寄せ、次いで、試料の表面を安全かみそりの刃で平らにした。「合成したままの」試料の粒径がかなり単分散であることが既に分かっていることを考えて、分析前に試料の磨砕又は篩分けは行わなかった。最良の計数統計は、ステップ毎に1sの露出時間で1~50°の0.02° 2ステップ走査を使用して試料を収集することにより達成した。2 >35°に関しては、基線からピークを分離することはできず、したがって、この領域をさらに分析することは検討しなかった。

【0200】

2種の新しいCOFの粉末X線回折パターン(図1)は、それらの結晶性性質を証明した。いずれの場合も、強い回折ピークは、低角、それぞれ、2 θ=3.0°及び3.5°で、より低い回折強度を有するいくつかの他のピークと共に現れる。出発原料に起因し得る回折ピークは観察されなかった。観察された回折ピークは、比較的広い。粉末X線回折ピークにおける幅の広がり、粒径、完全格子の歪欠陥、及び/又は機器を含めた複数の因子と関係がある。文献において、例えば、秩序化メソポーラスシリカを含めた、広いピークを有する回折パターンを示す多孔質材料の多くの例が示されている。これらの材料は、明確な骨格及び細孔系を有する長距離秩序のみを示すが、ケイ素及び酸素原子の正確な位置は、厳密に求めることができない。本実施例の場合、ピークの幅の広がり、完全な結晶格子内の多数の欠陥、並びに粒径効果に起因し得る。該構造は、短距離秩序が欠如している可能性を除外することができない。それにもかかわらず、COFの場合、メソポーラスシリカとは対照的に、該骨格内のSi及びO原子の位置の可能な組合せの数は無限であり、該構造モデルは、採用するビルディングブロックの幾何学的特色に基づいて作製され、それにより、可能性の数を低減し、本発明者らが、観察された性質を説明する結晶性材料モデルを提案することが可能となる。

【0201】

構造モデル化:セルパラメーター及び原子位置を含む全てのモデルは、Materials Visualizerモジュールを採用したMaterials Studioソフトウェアパッケージを使用して生成した。ポルフィリン単位は、最初、それらの面心が、Reticular Chemistry Structure Resource(<http://rcsr.anu.edu.au/layers/sql>)から得たsql層タイプの頂点位置となる状態で位置していた。したがって、全てのモデルを正方晶系で構成し、各層はab平面の上に位置していた。重なりモデル(AA積層配列)に関しては基本単位セルを選択し、一方、ねじれポルフィリンを有するモデル(AB積層配列)に関しては、該モデルを体心セルで構成した。最高の対称性を有する空間群を選択した。エネルギー最小化を実施して、Materials StudioのForciteモジュールに組み込まれた万能力場を採用して、構造単位の配置を最適化した。このプロセスの間、各モデルの単位セルパラメーターも最適化した。表1において、構成したモデルの最適化単位セルパラメーターの値及び空間群の概要を示す。

【表 1】

	COF-366		COF-66	
	重なり	ねじれ	重なり	ねじれ
空間群	$P4/m$	$I4/m$	$P4/mmm$	$I4/mmm$
a (Å)	25.696189	25.598137	30.231459	30.23724
c (Å)	12.541469	12.354903	3.510071	6.600061

表1. 重なり形態の模擬結晶構造(正方晶空間群)の結晶データ。

【0202】

10

格子充填を解明するために、Materials Studioソフトウェアパッケージを使用することによりモデルを構成した。ポルフィリン単位の正方形配置は、sqIトポロジーを有する正方形層の形成を示唆する。したがって、正方晶系でモデル化を実施し、各層は、ab平面の上に位置していた。各層の積層に関して、二つの極端な可能性を評価し、これらは、(i)A積層配列を有する完全な重なりモデル、及び(ii)各層が次の層からa及びbセルパラメーターの半分平行移動される、層のAB積層配列を伴うねじれモデルである。これらの2種のモデルを、それぞれ、COF-66に関しては空間群 $P4/mmm$ 及び $I4/mmm$ において、並びにCOF-366に関しては空間群 $P4/m$ 及び $I4/m$ で構成した。Materials Studioのforciteモジュールに組み込まれた万能力場を使用して、幾何学的なエネルギーの最小化を実施して、構成分子の配置、並びに単位セルパラメーターを最適化した。各モデルの粉末回折パターンを算出し、実験の粉末回折パターンと比較すると、両方の材料の場合で、完全な重なりモデルとの優れた合致が観察された。次いで、完全なプロファイルパターンマッチング(Pawley)の精密化を実施して、両方の構造の単位セルパラメーターを精密化し、両方の化合物の良好な合致因子を得た。したがって、いずれの材料も、ab平面の上に位置し、001方向に沿って積層し、積層したポルフィリン単位の面心間の層間距離がCOF-366及びCOF-66に関してそれぞれ5.64及び3.81 である正方形層からなっていると説明することができる。中空のチャンネルが生じ、これらは、c軸に沿って走り、Platonキャビティールーチンを使用して算出すると、COF-366(図2)及びCOF-66(図3)それぞれに関して直径が20.2及び23.2 である。

20

【0203】

30

4種のモデルの対応する粉末パターンを算出し(図5及び6)、実験の粉末パターンと比較し、重なりモデルに関して最良の合致を見出した。それらを用いて、実験粉末パターンに対して完全なプロファイルパターン(Pawley)の精密化を実施し、精密化された単位セルパラメーターを得た。

【0204】

表2及び3において、2種の最終モデルの精密化されたセルパラメーター及び部分原子座標を確認することができる。

【表 2】

名称	COF-366		
空間群	$P4/m$		
a (Å)	25.4173		
c (Å)	12.3767		
原子の名称	x	y	z
C1	0.30609	0.0081	0.23573
C2	0.2828	0.03394	0.3233
C3	0.22839	0.03302	0.33919
C4	0.46566	0.04299	0.14765
C5	0.19469	0.00888	0.26464
C6	0.13678	0.00741	0.28212
N7	0.35909	0.01095	0.22387
C8	0.21759	0.98255	0.16918
C9	0.27181	0.98019	0.15746
C10	0.38863	0.98257	0.15385
C11	0.48003	0.9487	0.14551
C12	0.44548	0.99162	0.14828
N13	0.05918	0.94476	0.28741
C14	0.11159	0.95463	0.28794
C15	0.13996	0.90823	0.28992
C16	0.05499	0.89156	0.28647
C17	0.10434	0.8684	0.28609

表2. COF-366の精密化された単位セルパラメーター及び分数原子座標。

【表 3】

名称	COF-66		
空間群	$P4/mmm$		
a (Å)	28.984		
c (Å)	3.8133		
原子の名称	x	y	z
C1	0.11501	0.00000	0.00000
C2	0.16629	0.00000	0.00000
C3	0.09167	-0.04104	0.00000
C4	0.41990	0.95312	0.00000
C5	0.45999	0.97645	0.00000
N6	0.04698	0.95302	1.00000
C7	0.08128	0.88719	1.00000
C8	0.19128	1.03942	1.00000
C9	0.23746	1.03975	1.00000
O10	0.33844	1.04063	1.00000
C11	0.61940	1.02279	1.00000
C12	0.26067	1.00000	1.00000
B13	0.31205	1.00000	1.00000
C14	0.50000	0.04661	0.00000

表3. COF-66の精密化された単位セルパラメーター及び部分原子座標。

レーザーフラッシュ光分解時間分解型マイクロ波伝導度(FP-TRMC):in situのTRMC系を使用してフラッシュ-光分解時間分解型マイクロ波伝導度を実施した。共振空洞を使用して、伝導度測定において高い感度を得た。マイクロ波の電界が電荷キャリアの動きを妨害しないほど十分小さくなるように、共振周波数及びマイクロ波電力を、それぞれ、約9.1GHz及び3mWに設定した。 $1.4 \sim 2.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の入射光子密度を有するSpectra-PhysicsモデルQuanta-Ray Nd:YAGレーザー(5~8nsのパルス幅)からの第三高調波発生(THG、 $\lambda = 355 \text{ nm}$)光パルスを使用して、電荷キャリアを光化学的に生成した。ダイオードが受信した(立ち上がり時間<1ns)TRMCシグナルをTektronicsモデルTDS3052Bデジタルオシロスコープによりモニターした。観察された伝導度を正規化し、反応式、 $\mu = (1/eA I_0 F_{\text{light}}) (P_r / P_r)$ の、電荷キャリア移動度の和(μ)を乗じた光キャリア発生率(μ)により示し、ここで、 e 、 A 、 I_0 、 F_{light} 、 P_r 、及び P_r は、それぞれ、単一電子の単位電荷、感度因子($\text{S}^{-1} \text{ cm}$)、励起レーザーの入射光子密度(フォトン cm^{-2})、充填因子(cm^{-1})、並びに反射マイクロ波電力及びその変化である。全ての実験を大気中、室温で実施した。の値を真空チャンバにおいて従来の電流積分技術により求めた。飛行時間型デバイス[Al/薄膜試料/インジウムスズ酸化物(ITO)]に $9.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の光子密度を有する355nmレーザーを照射した。適用したバイアスを2から10Vに変えた。

10

【0206】

COF-366及びCOF-66の過渡電荷キャリア伝導を、 $3.5 \sim 3.6 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ パルス}^{-1}$ での355-nmパルスレーザーによる照射時に25 でレーザーフラッシュ光分解時間分解型マイクロ波伝導度(FP-TRMC)測定を実施することにより調査した。過渡伝導度プロファイルは、急速な電流の上昇を示しており、 9.1×10^{15} フォトン cm^{-2} の光子密度での最大 μ 値は、それぞれ、 $4.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (COF-366) 及び $1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (COF-66) である(図4a)。電荷キャリアの数を求めるために、飛行時間過渡電流を様々なバイアス電圧で積分した(図4b)。0Vのバイアスからの外挿による電荷キャリアの推定数は、 3.2×10^9 (COF-66)、 4.5×10^9 (COF-366) であり、電荷キャリアの数/フォトンとして表す電荷キャリア発生率、それぞれ、 1.5×10^{-5} 及び 1.7×10^{-5} につながる。Alとインジウムスズ酸化物(ITO)電極の間の1.5- μm 厚のCOF-366又はCOF-66/ポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)膜(wt%で60/40)について実施した飛行時間の過渡電流積分測定により、両方のCOFの場合の正孔伝導が明らかとなる。COF-366及びCOF-66が、それぞれ、8.1及び $3.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の正孔移動度(μ)を有するp-タイプ半導体であることが明らかとなる。移動度は高く;いずれの値も無機非晶質のケイ素の値(約 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)よりずっと大きく、「技術水準の」PBTTT($0.72 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁸及びP3HT($0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁵より1桁大きく、共通の共役ポリマーの値($10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)³⁰より少なくとも4桁大きく、したがって、COF-366及びCOF-66を、既に知られている最高の移動度を有する高秩序の有機半導体として記録する(図4a~b)。

20

30

【0207】

一般に、単結晶は、界面、不純物、境界等での電荷キャリアの並進運動の減速の結果として、電荷キャリア輸送においてより良好に機能する。本発明者らの測定において、電荷キャリアが長距離の並進運動を行わないので、電荷キャリアの移動度は、結晶における移動度と調和する。 $(8.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$ の高い移動度値、TRMC測定の空洞におけるマイクロ波の電界強度(約 10 V cm^{-1})、及び空洞におけるマイクロ波のターンオーバー間隔(ブローピングマイクロ波の9GHz及び空洞共振器のQ値約2500)から判断して、TRMC測定における電荷キャリアの振動運動の空間サイズを最大で約5nmと推定した。したがって、微結晶性COFの平均秩序構造が5nmより長い場合、TRMCにより推定される値が単結晶における値と一致すると考えられる。高移動度キャリア伝導は、重なり配置及び -共役層内構造に関連し、これが、COF-66よりCOF-366において見られる高移動度の主な原因となっている。

40

【0208】

高分解能固体核磁気共鳴(NMR):4mm(外径)のジルコニア回転子を有する標準的Brukerマジック角回転(MAS)プローブを使用して、NMRスペクトルをBruker DSX-300分光計で周囲圧力で記録した。KBrからの ^{79}Br MAS FIDシグナルにおいて観察された回転エコーのシグナルの数及び振幅の最大化により、マジック角度を調整した。MASを用いた交差分極(CP-MAS

50

)を使用して、75.47MHzでの ^{13}C データを獲得した。 ^1H 及び ^{13}C の90度パルス幅は、いずれも4 μs であった。CP接触時間は、1.5から5msまで様々であった。データ取得の間に高出力2-パルス位相変調(TPPM) ^1H デカップリングを適用した。デカップリング周波数は、72kHzに相当した。MAS試料のスピンの速度は10kHzであった。走査の間のリサイクル遅延は、ある走査から次の走査にかけて ^{13}C シグナルの見掛けの損失が観察されないことにより求めたところ、化合物に応じて3と10 sの間で変動した。二次基準値として37.77ppmに帰属されたアダマンチン(adamantine)のメチレン炭素シグナルを使用して校正した ^{13}C 化学シフトは、テトラメチルシランに対してゼロppmとして示している。 ^{13}C NMRを使用して様々なCOF及びコアを試験し、トレースを以下の通り示している:TAPP(図7)、COF-366(図8)、TBPP(図9)、及びCOF-66(図10)。

10

【0209】

TBPP及びCOF-66用の ^{11}B MAS核磁気共鳴分光分析法:多重量子MAS(MQ/MAS)分光分析法を使用して、96.29MHzでの ^{11}B データを獲得した。 ^{11}B 溶液-状態90度パルス幅は2 μs であった。データ取得の間にTPPM ^1H デカップリングを適用した。デカップリング周波数は72kHzに相当した。MASスピン速度は14.9kHzであった。3 sのリサイクル遅延を使用した。二次的基準値として-19.6ppmに帰属されたpH=4.4の水性ホウ酸を使用して校正した ^{11}B 化学シフトは、 BF_3 エーテレートに対してゼロppmとして示している。TBPPの ^{11}B MAS NMRトレースは図11に示しており、COF-66の ^{11}B MAS NMRトレースは図12に示している。

【0210】

COF-366及びCOF-66の走査電子顕微鏡像(SEM):全ての2D COFの試料は、平坦なアルミニウム試料保持器に付着させた粘着性の炭素表面に材料を分散させることにより調製した。次いで、試料を、15mAの電流を維持しながら、アルゴン雰囲気において60mTorrの圧力でHummer 6.2 Sputterを45秒間使用して、金でコーティングした。SEI及びLEI検出器の両方を1kV~15kVの範囲の加速電圧で使用して、試料をJOEL JSM-6700走査電子顕微鏡で分析した。COF-366のSEM画像は図13に示しており、COF-66のSEM画像は図14に示している。

20

【0211】

COF-366及びCOF-66の熱重量分析:窒素雰囲気下で白金皿に保持しながら、試料をTA Instruments Q-500シリーズ熱重量分析器で試験した。5 /minのランプ速度を使用した。COF-366の熱重量分析曲線は図15に示しており、COF-66の熱重量分析曲線は図16に示している。

30

【0212】

COF-366及びCOF-66の伝導度測定:プローブステーションを用いて、周囲条件下、室温(25)で、コンピューター制御アナログデジタル変換器により直流(DC)電気輸送試験を実行した。両方のCOF用に底部接触デバイスを製作した。金電極を、300-nmの SiO_2 層を有するSi/ SiO_2 基材に熱的に蒸着させて、長さ2~10 μm のチャンネルを作成した。1滴のCOF分散体を該電極上にドロップキャストし、2種のCOFの単一の試験片を数秒間静置した。次いで、残りの液滴を窒素流により急速に除去し、該デバイスを完全にプローブ乾燥させた。周囲条件下で標準的プローブステーションを使用して、伝導度測定を蒸着の直後に行った。図17は、COF-366(薄い灰色)及びCOF-66(中間の灰色)を用いた2 μm 幅のAuギャップのI-Vプロファイルを示している。挿入図:伝導度測定に使用した金電極。

40

【0213】

COF-366及びCOF-66の気体吸着測定及び非局所DFT孔径分布:Autosorb-1(Quantachrome)容量分析器で低圧Ar吸着測定を実施した。試料を 10^{-6} トルまでガス抜きした。いずれの試験温度でも吸着されないと仮定し、デッドボリュウムの推定にヘリウムを使用した。87 Kでの吸着測定に液体Ar浴を使用した。 P/P_0 の決定において高い正確度及び精度を実現するために、Ar分析全体を通して専用の飽和圧力変換器により飽和圧力 P_0 を測定し、それにより、本発明者らは、各データ点の蒸気圧をモニターすることが可能となった。吸着実験全体を通して超高純度等級のAr及びHe(99.999%純度)を使用した。COF-366及びCOF-66のアルゴン等温線(図18及び図19)は、低圧領域($P/P_0 < 0.1$)において相当な吸収量を示し、これは、多孔質特徴を示している。COF-366及びCOF-66のLangmuir(Brunauer-Emmett-Teller(B

50

ET)) 表面積を算出すると、それぞれ、950(735)及び610(360) m^2g^{-1} であった。Dubinin-Raduskavich(DR)プロット法に基づいたCOF-366及びCOF-66の推定の細孔体積は、それぞれ、0.32及び0.20 cm^3g^{-1} であった。

【0214】

COF-366及びCOF-66の孔径分布を推定するために、球形/円筒形の細孔を含有するゼオライト/シリカモデルに基づいて87KでのAr吸着のハイブリッドカーネルを実行する非局所密度汎関数理論(NLDFT)を使用してAr等温線を分析した。NLDFT予測曲線(灰色の線)と実際のCOF-366等温線データ(黒い丸)の間の比較を図20に示している。そこから、COF-366のAr吸着データに対するNLDFTフィットに基づいたCOF-366の孔径分布を図21に示している。NLDFT予測曲線(黒い線)とCOF-66等温線データ(黒い丸)の間の比較を図22に示している。そこから、COF-66のAr吸着データに対するNLDFTフィットに基づいたCOF-66孔径分布を図23に示している。

10

【0215】

COF-366及びCOF-66のUV-Vis拡散反射及び蛍光スペクトル:積分球を備えたJASCOモデルV-570分光計でUV-Vis拡散反射スペクトル(Kubelka-Munk単位)を記録した。Hitachi F-2700蛍光分光計で蛍光スペクトルを記録した。

【0216】

UV-Vis拡散反射スペクトルにおいて、COF-66及びCOF-366は、それぞれ、Bバンドに由来する402及び417nmで吸収バンドを示した(図23A~Bの薄い灰色の線)。該バンドは、モノマー前駆体のバンドから17及び19nm分、ブルーシフトした(固体;416及び430nm;図24A~Bの中間の灰色の線)(DMF中;420及び436nm;図24A~Bの濃い灰色の線)。このブルーシフトは、積層構造におけるポルフィリン単位のH会合体の形成を示しており、これは、提案した構造と良好に合致している。

20

【0217】

COF-366とCOF-66の間には、25、280nmでの励起時のわずかな違いしかなかった。(COF-366は破線により表し、COF-66は実線として表している図25を参照されたい)。

【0218】

様々な光子密度でのFP-TRMCプロファイル:様々な光子密度: 3.6×10^{16} 、 2.7×10^{16} 、 1.8×10^{16} 、 9.1×10^{15} 、 6.4×10^{15} 、 4.6×10^{15} 、及び 1.8×10^{15} フォトン cm^{-2} を有する355-nmパルスレーザーを照射したときの、25でのCOF-366(白丸)及びCOF-66(菱形)それぞれのFP-TRMCプロファイル(図26)。 μ 値は、光子密度が 10^{15} フォトン cm^{-2} のレベルまで低下するとほとんど一定であった。図26は、COFに関して、フォトンの励起密度に対するわずかな依存性が見られることを示している。これは、本発明の場合、二分子(二次)再結合プロセスが優位なプロセスではなく、さらに低い励起密度でさえ、ほとんど同一の値の伝導度が該材料に関して観察されたことを意味している。

30

【0219】

PMMAマトリックスに固定されたCOF-66及びCOF-366の過渡光吸収。PMMAマトリックスに固定されたCOF-366及びCOF-66(COF:PMMA=2:3w/w)をNd:YAGレーザー($2.7 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$)の355-nm線に曝露した。そこから、過渡光吸収の動的トレースをプロットし、減衰定数を算出した。図27において、薄い灰色、濃い灰色、中間の灰色、及び黒色の線は、それぞれ、COF-66の460及び540nm、COF-366の440及び510nmでの減衰を提示している。COF-366及びCOF-66は、退色及び吸収プロセスの両方に関してほとんど同一の減衰定数を示している。

40

【0220】

PMMAマトリックスに固定されたCOF-66及びCOF-366のパルス終了時の光吸収。PMMAマトリックスに固定されたCOF-366及びCOF-66(COF:PMMA=2:3w/w)をNd:YAGレーザー($2.7 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$)の355-nm線に曝露した。そこから、パルス終了時の光吸収のトレースをプロットした。COF-366(薄い灰色)及びCOF-66(濃い灰色)に関して観察されたパルス終了時の過渡光吸収スペクトルを図28に示している。図28において、過渡スペクトルにおける(それぞれ、COF-66及びCOF-366の)540及び510nm付近の新しい吸収バンドは、ポルフィリンコアがラジカルカチオンを形成することを示している。

50

【0221】

様々な励起電力でのFP-TRMCプロファイル:PMMAマトリックスに固定されたCOF-66及びCOF-366(COF:PMMA=2:3w/w)をNd:YAGレーザーの355-nm線に曝露した(該レーザーの励起電力は0.64から $3.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ まで様々であった)。図29は、0.64(薄い/中間の灰色)、0.91(濃い灰色)、1.8(中間の灰色)、2.7(黒色の)、及び $3.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ の励起電力に関するCOF-66及びCOF-366の正規化FP-TRMC過渡光吸収スペクトルを提示している。

【0222】

COF-66及びCOF-366のFP-TRMC過渡光吸収スペクトル及びTASシグナルの正規化減衰:PMMAマトリックスに固定されたCOF-66及びCOF-366(COF:PMMA=2:3, w/w)をNd:YAGレーザー($2.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)の355-nm線に曝露した。次いで、正規化減衰を求めた。図30は、COF-66(a、b)及びCOF-366(c、d)の440nmでのFP-TRMC過渡光吸収スペクトル(薄い灰色)及びTASシグナル(濃い灰色)の正規化減衰を提示している。図30は、過渡光吸収スペクトルが、短い時間領域で互いに良好な合致を示したが、この領域において熱効果からの寄与分を減ずることにより「純粋な」伝導度値を得ることが可能であることを示している。図30(b、d)は、二つの過渡光吸収スペクトル曲線、特に長い方の時間領域における偏差も示している。さらに、いずれのCOFの荷電種の寿命も、電荷キャリアの移動度が高いにもかかわらず、約80 μs 以上である。遊離電荷キャリアの寿命は、効果的な電荷キャリア分離の促進における主要な因子である。したがって、予想外に優れた電荷キャリア分離により、本明細書に開示のCOFに基づいた将来のヘテロ結合タイプの太陽電池の製作を検討することが可能である。

【0223】

COF-66及びCOF-366のTOF測定において正のバイアスモード下で観察された過渡電流:COF-66及びCOF-366のTOF測定において、様々な電界強度の正のバイアスモード下で過渡電流を測定した。励起は、355nm、 9.1×10^{15} フォトン cm^{-2} で行った。(a)COF-66及び(b)COF-366のTOF測定は、図31に示している。COF-66の $1.1 \times 10^4 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ での正及び負のバイアスモード下での過渡電流の線形プロットは、図31(c)に示している。

【0224】

COF-66膜において観察された適用電界強度に対するホール移動度の依存性:図32において、移動度は、適用電界強度(E)の増加と共に低下し、これは、ホッピング距離の広い分布を伴う並進運動の経路に沿って存在している電荷キャリアのホッピングの「大きな」障壁を示している。図31における負の傾きが、試料における粒界の存在に起因すると考えられる(図32を参照されたい)。ホール移動度データからの切片を解釈すると、ゼロ磁場極限の移動度値は、 $0.05 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であると推定され、これは、TRMC実験における値に近い。

【0225】

非接触マイクロ波伝導度測定及び従来の4接点/Hall効果測定技術により推定される電導度値の間の相関:無機半電導性又は電導性材料において非接触マイクロ波伝導度測定及び従来の4接点/Hall効果測定技術により推定される電導度値の間に相関が存在する(図33を参照されたい:様々なドーパント濃度を有するSi(正方形)、 TiO_2 (丸)、及び SnO_2 (黒塗り丸)。

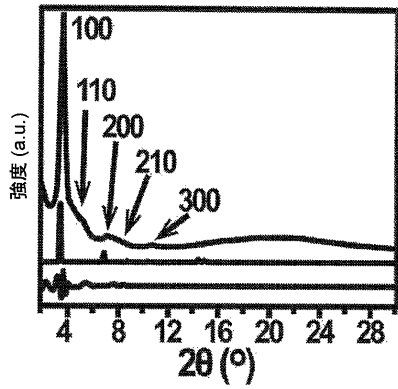
【0226】

本発明者らの発見は、広範囲の - 共役ネットワークを用いて分子レベルで設計することができる、COFに基づいたプラスチック電子機器及び光電子機器を開拓する道を開くものである。

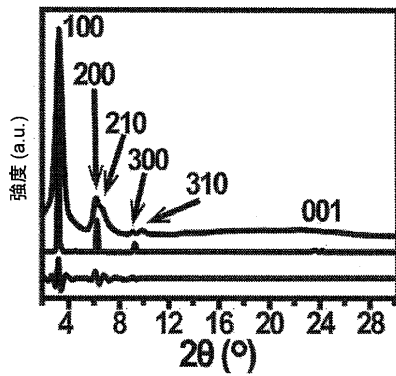
【0227】

多数の実施形態及び特色を上で説明してきたが、本開示の教示又は添付の特許請求の範囲により定義する主題の範囲から逸脱することなく、記載している実施形態及び特色の変更及び変形をなし得ることが当業者により理解されよう。

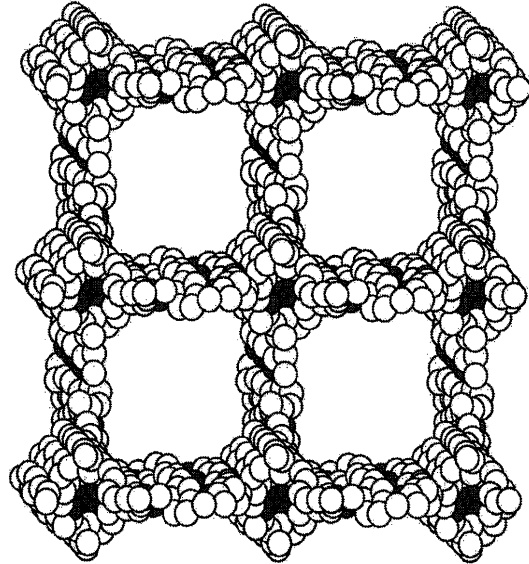
【図 1 A】



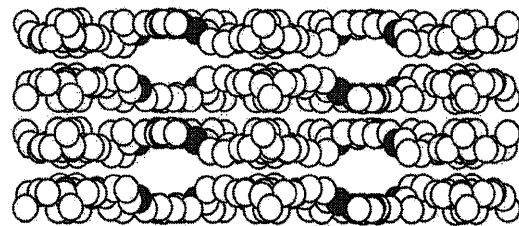
【図 1 B】



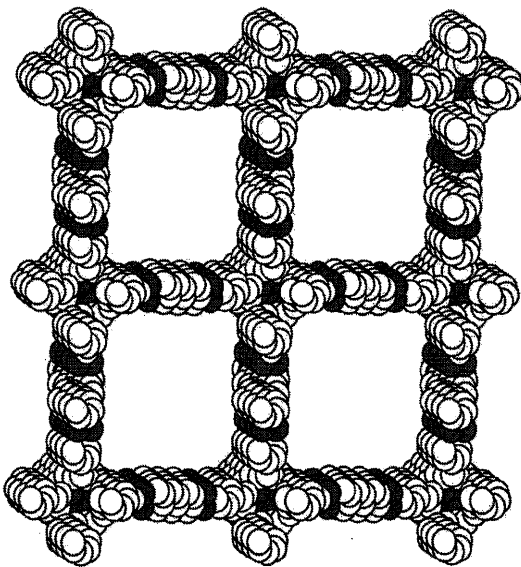
【図 2 A】



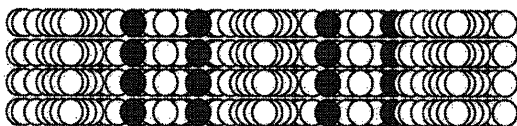
【図 2 B】



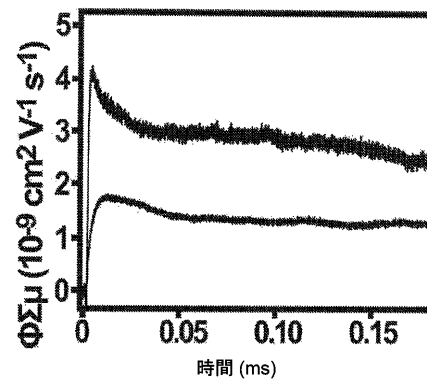
【図 3 A】



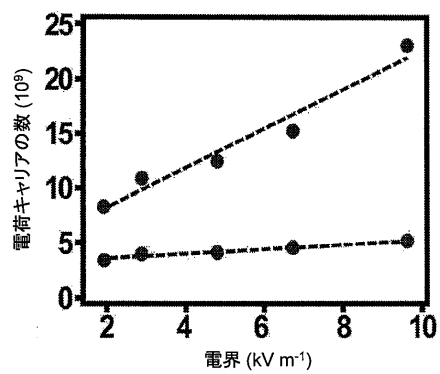
【図 3 B】



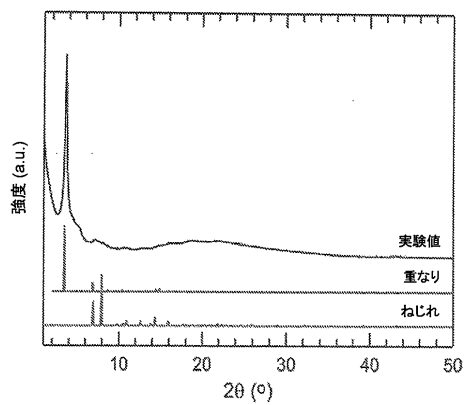
【図 4 A】



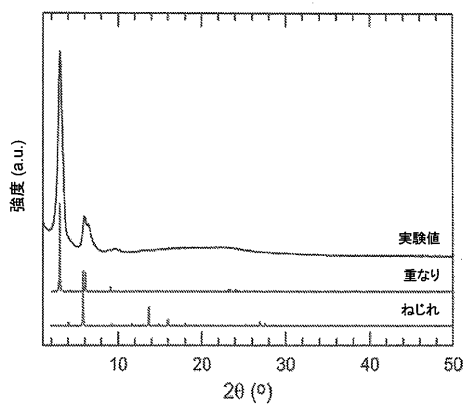
【図 4 B】



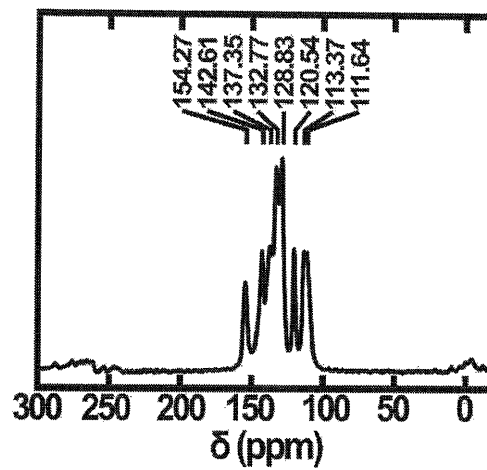
【 図 5 】



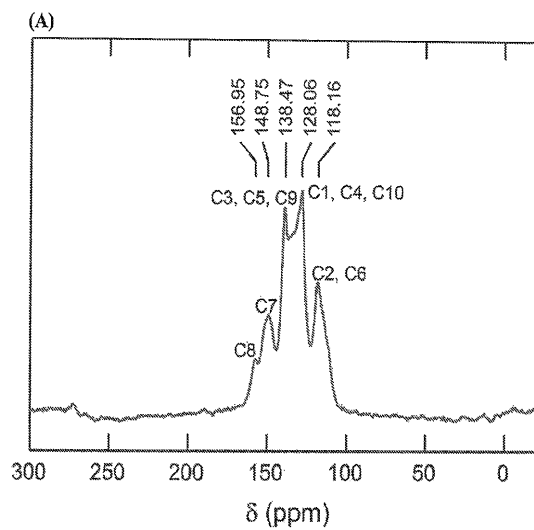
【 図 6 】



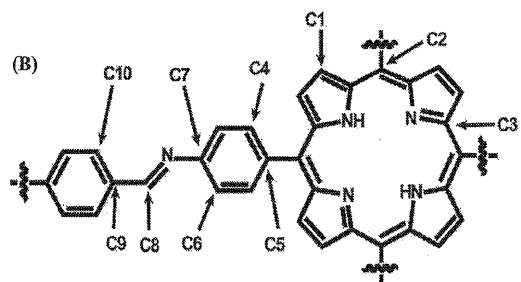
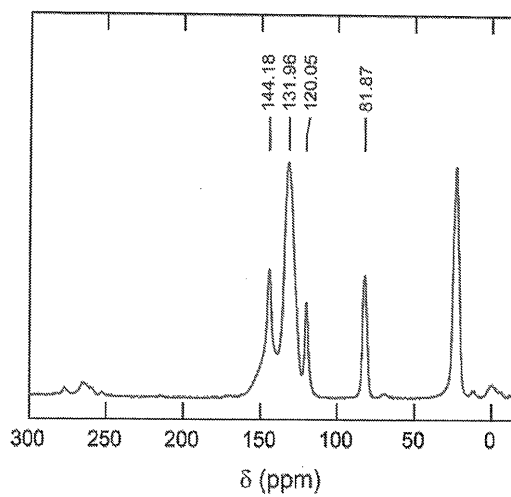
【 図 7 】



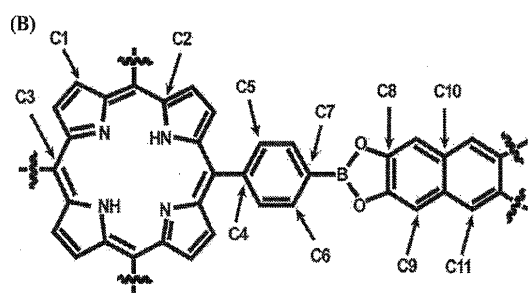
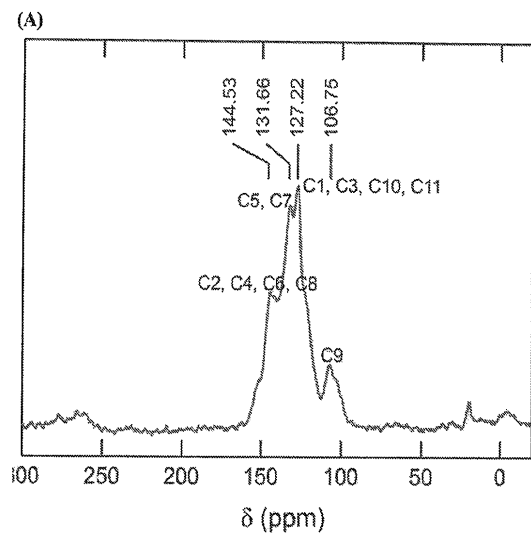
【 図 8 】



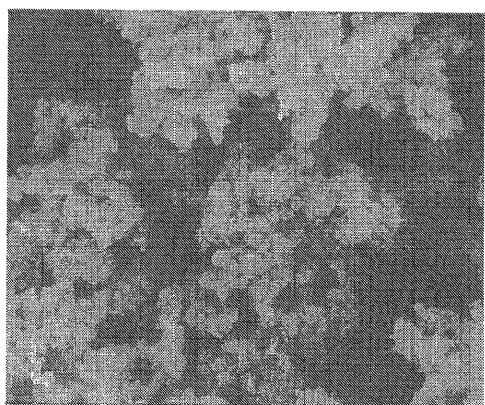
【 図 9 】



【図 1 0】

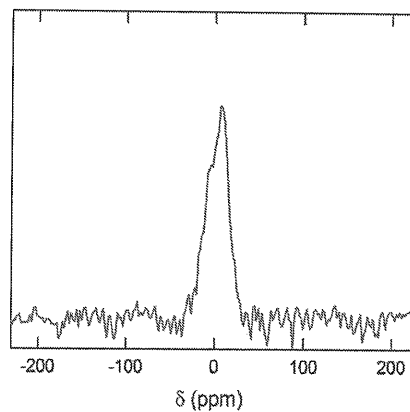


【図 1 3】

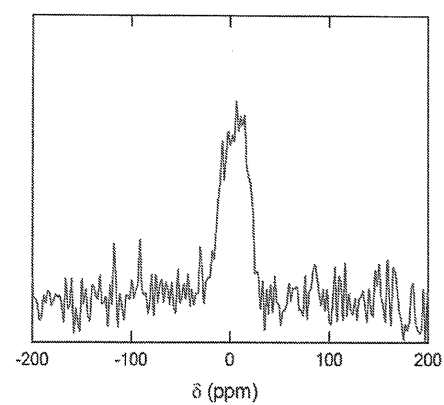


なし LEI 10.0kV X3,000 1μm - WD15.8mm

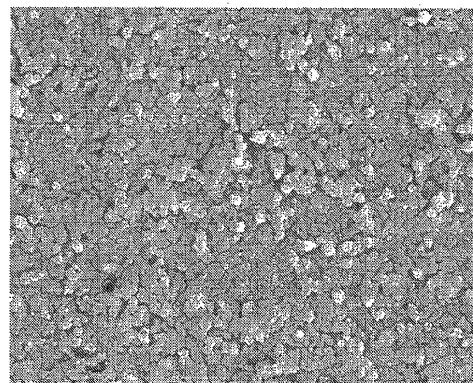
【図 1 1】



【図 1 2】

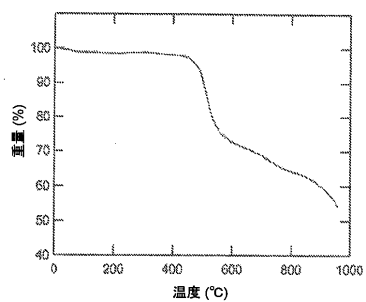


【図 1 4】

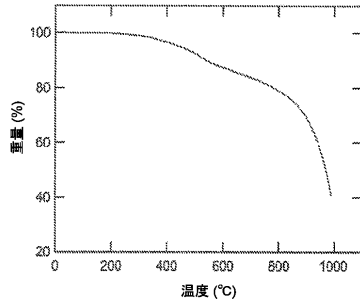


なし LEI 10.0kV X3,700 1μm - WD15.8mm

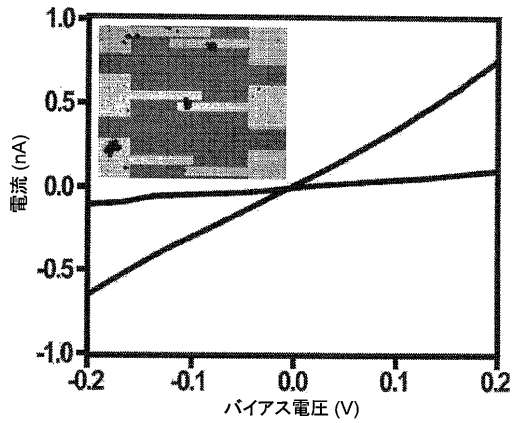
【図 1 5】



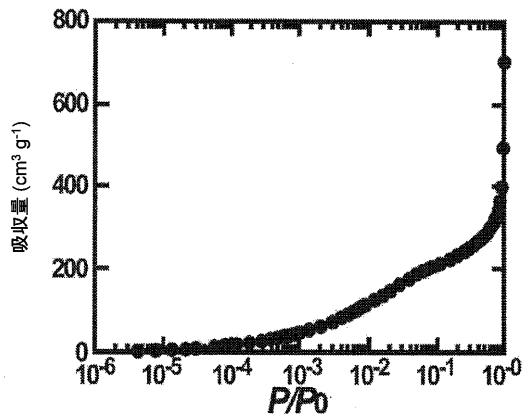
【図 16】



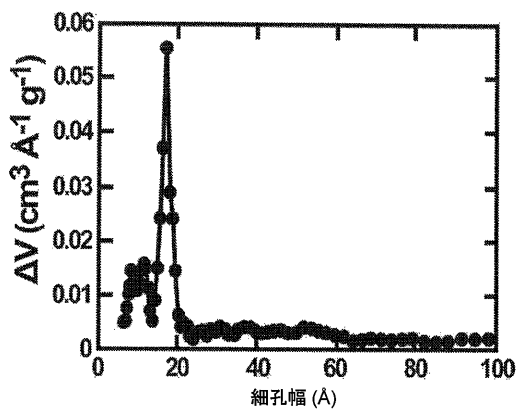
【図 17】



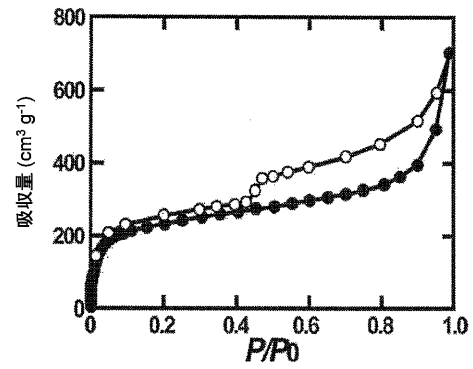
【図 20】



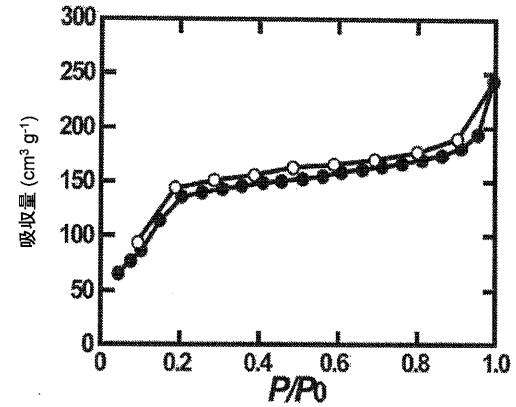
【図 21】



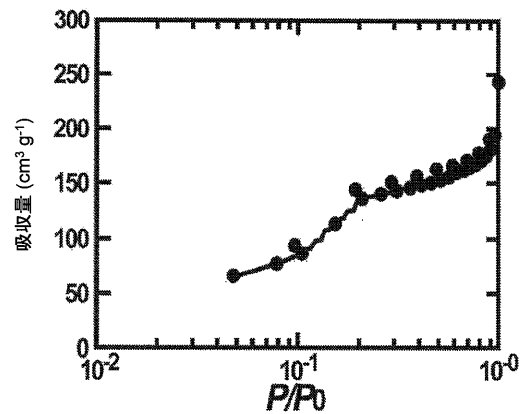
【図 18】



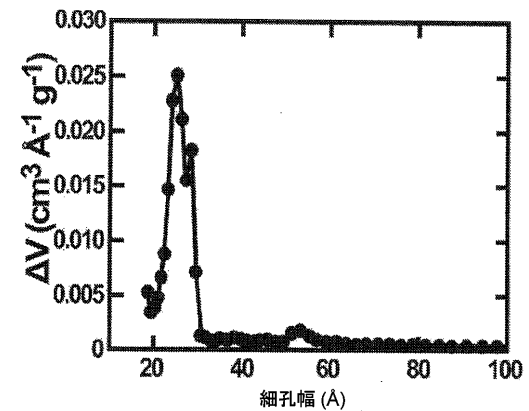
【図 19】



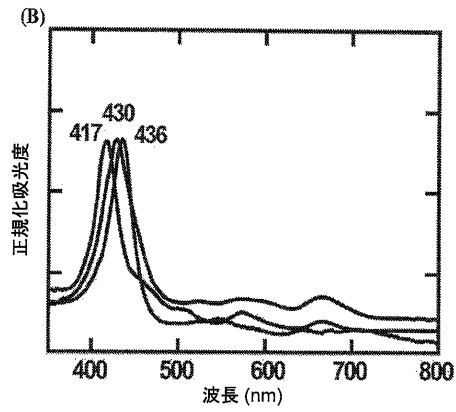
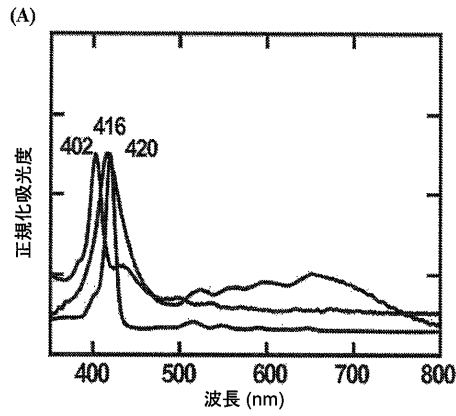
【図 22】



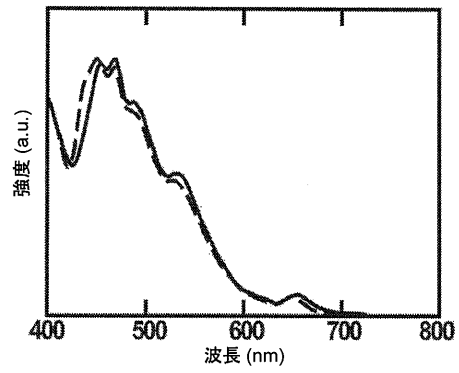
【図 23】



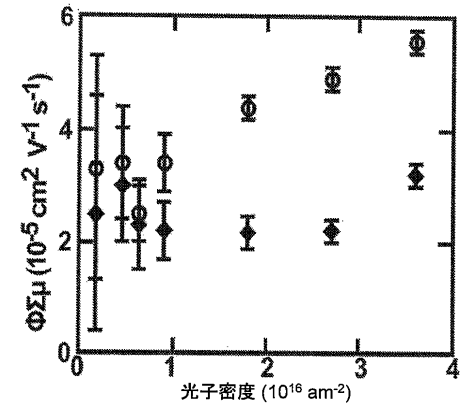
【 図 2 4 】



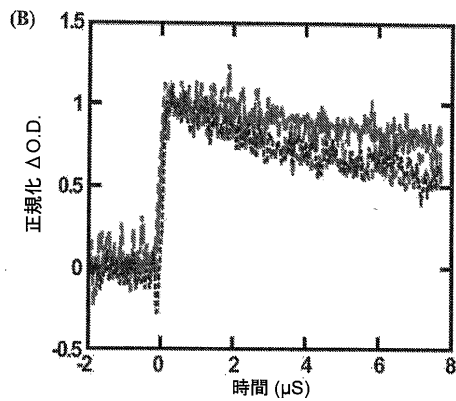
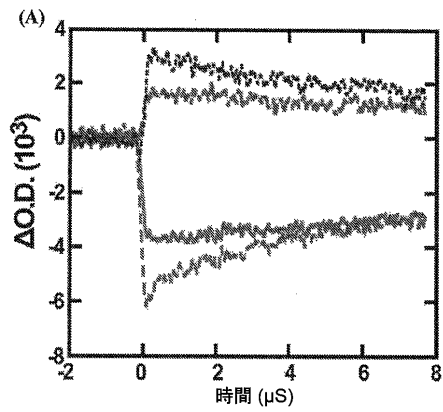
【 図 2 5 】



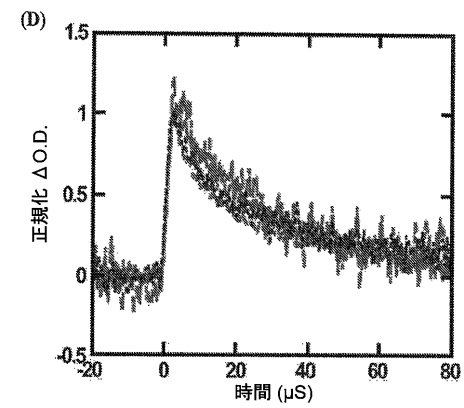
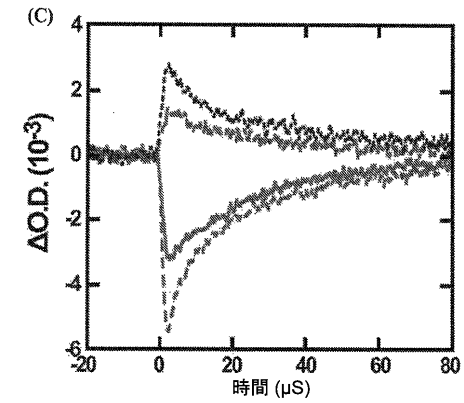
【 図 2 6 】



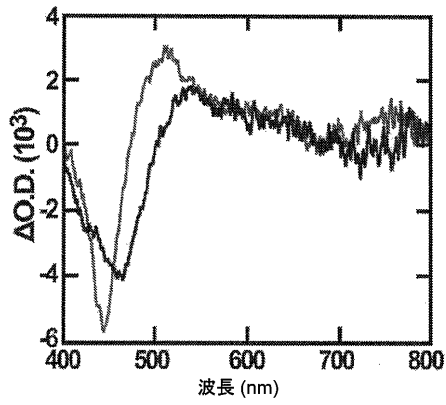
【 図 2 7 - 1 】



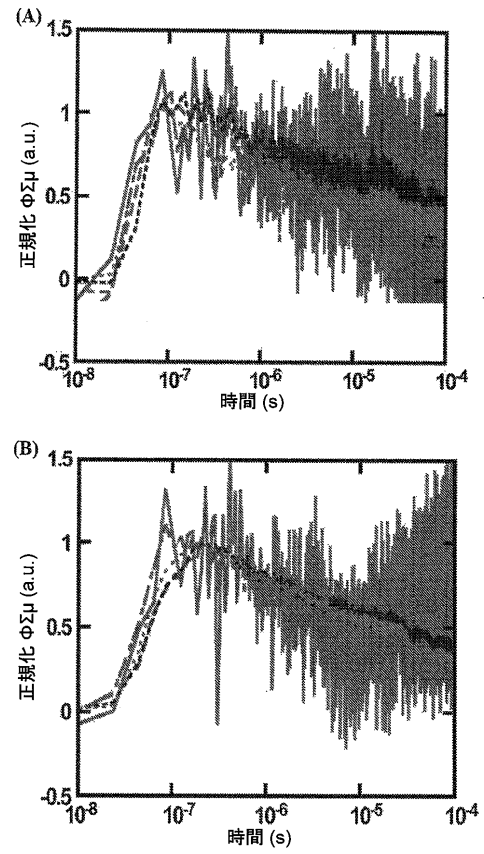
【 図 2 7 - 2 】



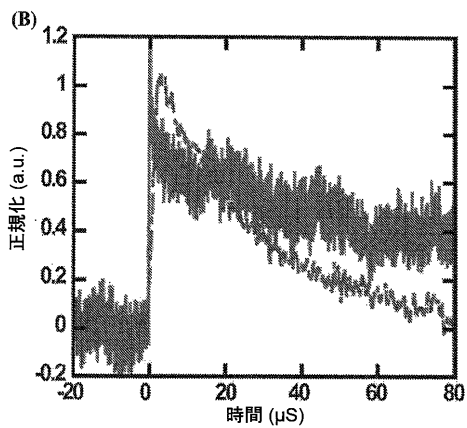
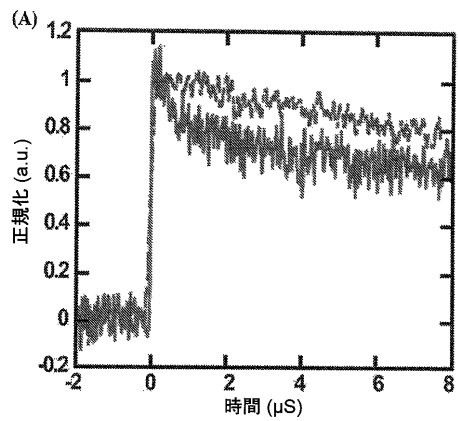
【図 28】



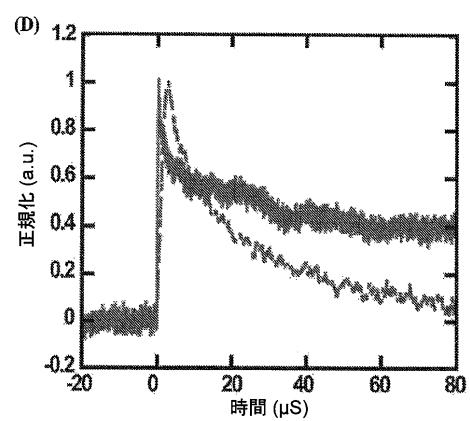
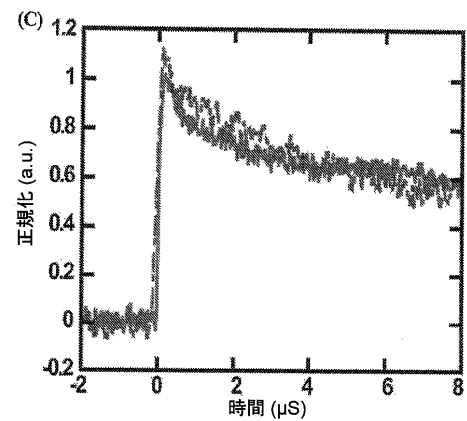
【図 29】



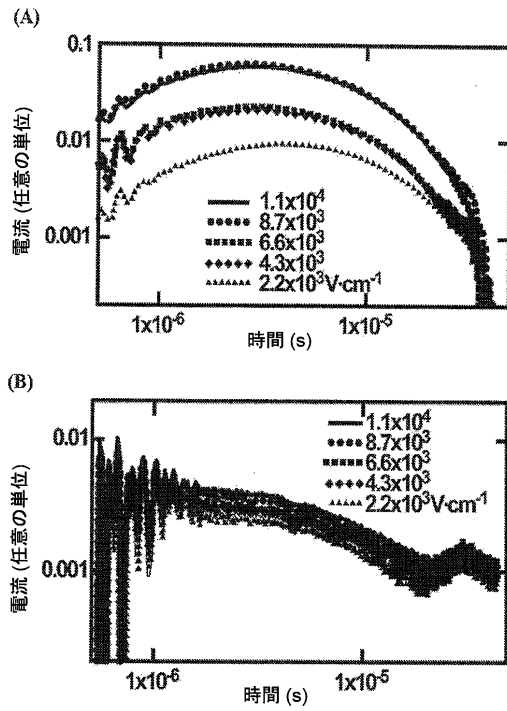
【図 30 - 1】



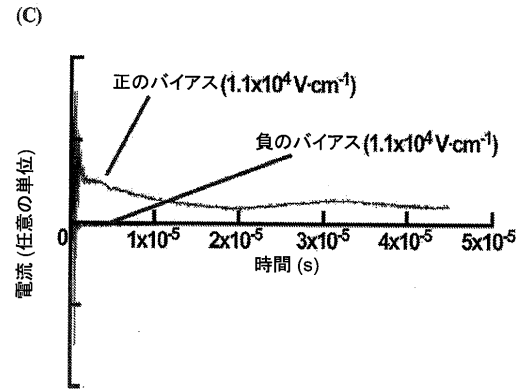
【図 30 - 2】



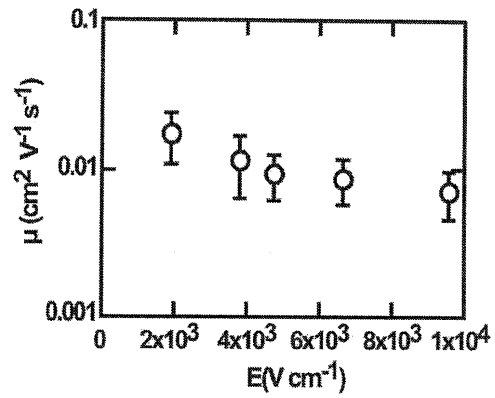
【図 3 1 - 1】



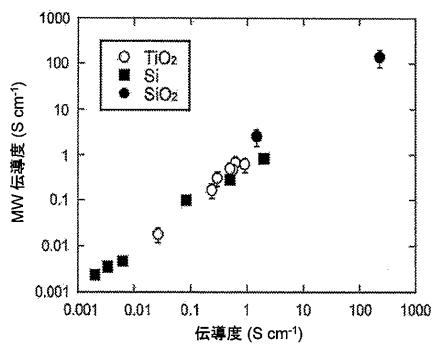
【図 3 1 - 2】





【図 3 2】



【図 3 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2011/053423
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07F 5/02(2006.01)i, C07F 7/08(2006.01)i, H01B 1/12(2006.01)i, C07D 487/22(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F 5/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: covalent organic frame work, conductive organic frame work, phthalocyanine, porphyrin		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	WAN, S. et al. Chem. Mater., 'Covalent Organic Frameworks with High Charge Carrier Mobility.' In: 22 August 2011, Vol. 23, pp. 4094-4097. See scheme 1, page 4096.	1-31
X	SPITLER, B. L. et al. 'Lewis Acid Catalysed Formation of Two-Dimensional Phthalocyanine Covalent Organic Frameworks.' In: Nature Chem., 20 June 2010, Vol. 2, pp. 672-677. See abstract, figure 2, page 676.	1-5,8-13,16,17,19-31
A		6,7,14,15,18
X	WAN, S. et al. 'A Belt-Shaped, Blue Luminescent, and Semiconducting Covalent Organic Framework.' In: Angew. Chem. Int. Ed., 2008, Vol. 47, pp. 8826-8830. See figure 1.	1-3,12,20-31
A	MCKEOWN, N. B. et al. 'Phthalocyanine-Based Nanoporous Network Polymers.' In: Chem. Commun., 2002, pp. 2780-2781. See the whole document.	1-31
A	MCKEOWN, N. B. et al. 'Porphyrin-Based Nanoporous Network Polymers.' In: Chem. Commun., 2002, pp. 2782-2783. See the whole document.	1-31
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 JULY 2012 (20.07.2012)		Date of mailing of the international search report 23 JULY 2012 (23.07.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Jung Doo Young Telephone No. 82-42-481-8699 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational application No.
PCT/US2011/053423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
None			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 ヤギー, オマール, エム.

アメリカ合衆国 9 4 7 0 5 カリフォルニア州, パークレー, グラヴァット ドライブ 1 6 0

(72)発明者 ワン, シュン

アメリカ合衆国 9 0 4 0 5 カリフォルニア州, サンタ モニカ, アpartment 6, 2 0 ティーエイチ ストリート 2 4 5 1

(72)発明者 ドゥーナン, クリスチャン, ジェイ.

オーストラリア国 5 0 6 3, サウス オーストラリア, アデレード, イーストウッド, メイン ストリート 4 7

(72)発明者 ワン, ポー

中華人民共和国 1 0 0 8 1, 베이징, ハイディアン, ルーム 1 0 8, セントラル ビルディング, 에스. ゾングアンクン アベニュー 5, 베이징 インスティテュート オブ テクノロジー, プロフェッサー オブ ケミストリー

(72)発明者 デン, ヘシャン

アメリカ合衆国 9 4 7 0 6 カリフォルニア州, アルバニー, ナンバー 9 0 3, ジャクソン ストリート 1 1 1 0

Fターム(参考) 4C050 PA06

4G140 AA42

4H048 AA01 AA03 AB80 AB90 AB91 VA77 VB10