

## 錯体ナノ空間を用いた芳香族ラダー高分子の合成

(東大院工<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○三浦 匠<sup>1</sup>・北尾 岳史<sup>1,2</sup>・植村 卓史<sup>1</sup>

Synthesis of aromatic ladder polymer utilizing coordination nanospaces

(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, <sup>2</sup>JST-PRESTO) ○Takumi Miura,<sup>1</sup> Takashi Kitao,<sup>1,2</sup> Takashi Uemura<sup>1</sup>

Acenes are a class of aromatic hydrocarbons composed of linearly fused benzene rings. Since the carrier mobility of acenes increases with the number of benzene rings, effective methods for synthesis of long acenes have been highly required. Here, we report the synthesis of acenes with infinitely fused benzene rings, namely polyacene, utilizing metal-organic frameworks (MOFs) as a template.

We performed polymerization of a naphthalene derivative within one-dimensional nanochannels of the MOFs. In contrast to the bulk condition, unfavorable crosslinking reaction was effectively suppressed within the MOFs, providing the precursor polymer with 71 linearly fused rings. Subsequently, dehydro-aromatization reaction was performed by heating the nanocomposite of the MOF including the precursor polymer.

**Keywords :** Metal-Organic Framework; Ladder polymer; Annulation reaction

ベンゼン環が直線状に縮環したアセンは、高いキャリア移動度を有するため、次世代ナノデバイスの基幹材料として注目されている。アセンは環の個数の増加に従いキャリア移動度が大きくなるため、長いアセン(=ポリアセン)の合成手法の開発が強く求められている。多孔性金属錯体(MOF)は、その構成要素を適切に選択することで、細孔構造を原子レベルで緻密に設計できる。そのため、MOF が有するナノ空間を高分子合成の場として用いることで、得られる高分子の構造を精密に制御することが可能である。本研究では、MOF の一次元ナノ細孔を多環芳香族炭化水素の重合場として用いることで、架橋反応を抑制し、ポリアセンを合成した。

高い熱安定性を持つ MOF の 1 次元細孔内でナフタレン誘導体を重合した。モノマーのみを加熱した場合、分子間の架橋反応が進行し、枝分かれ構造を有する生成物が確認された。それに対して、MOF から単離した前駆体の IR・<sup>13</sup>C-NMR・MALDI-TOF MS 測定から、MOF 細孔内では一次元的に重合反応が進行し、長いもので環が 71 個連結した前駆体高分子が形成されていることが分かった(Fig. 1)。続いて、MOF と前駆体高分子複合体を加熱処理することで、MOF の細孔内で脱水素芳香化反応を行った。

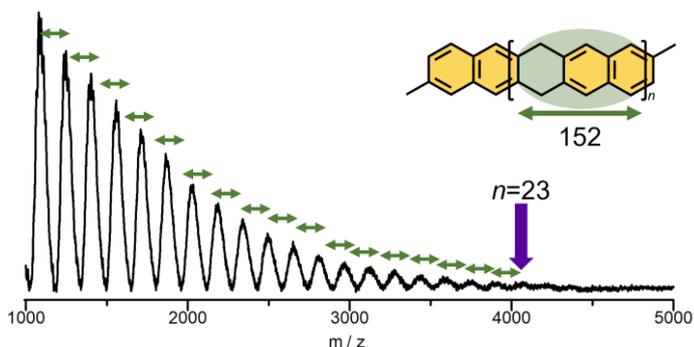


Fig. 1 MALDI-TOF MS spectrum of precursor polymer.