

## 可視光から電気を生み出す多孔性高分子

ドナー・アクセプター共役多孔性高分子の設計と合成

(分子研) ○永井 篤志・江 東林

[1Pa015]

(Tel: 0564-59-5522, E-mail: nagai@ims.ac.jp)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域の永井篤志助教と江東林準教授らの研究グループでは、スクアリン酸と金属ポルフィリンとの縮合反応により共役構造が繋がった共有結合性有機構造体 (**Covalent Organic Framework: COF**) の開発にはじめて成功した (図1)。この **COF** は、高い結晶性とガス貯蔵能力を有し、また、可視領域の光を吸収した時に高い光伝導性を示した。

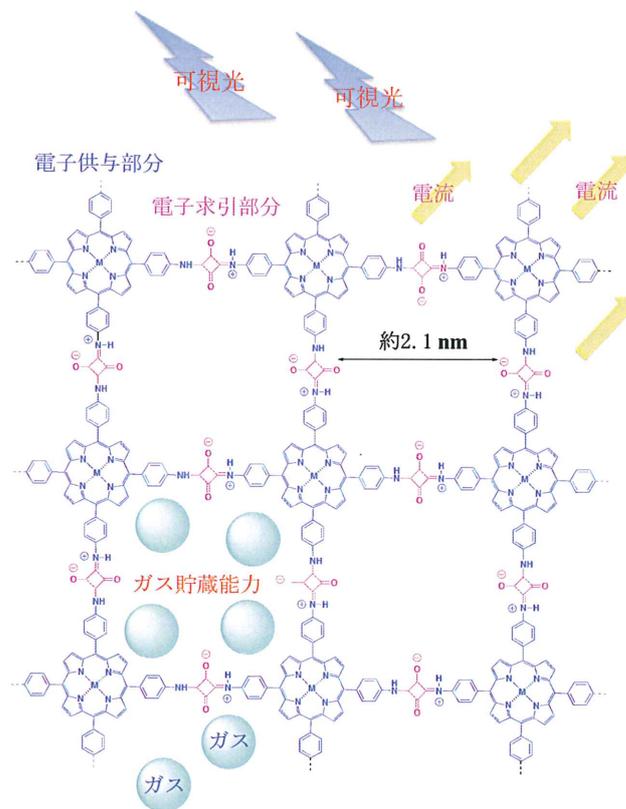


図1. ドナー・アクセプター共役系 COF

多孔性高分子材料は、大きな表面積、高い細孔容積や化学的・熱的な安定性などの特徴からガス貯蔵や固体触媒への応用が期待されている。その中でも、**COF** は二次元シートがスタックすることにより形成され、細孔と骨格を一義的に制御してつくることができ、設計可能な多

孔性高分子として大いに注目されている。現在、二次元 **COF** は縮合反応による芳香族ボロン酸エステル結合のみで合成されており、他の結合様式での報告は未だない。さらにボロン酸エステル型の **COF** は水や湿気に非常に弱いため材料としての応用が制限される。今回、我々が開発したスクアリンとポルフィリン銅錯体から成る **COF** は、共役構造を有し、高い表面性、ガス吸着能力、光伝導性など様々な特性を有している。この特性から有機 **EL** や太陽電池などの次世代のフォトニクス材料分野への展開においても大きな優位性を有している。

我々が設計した新しいドナー・アクセプター共役系 **COF** は、頂点にポルフィリン電子供与部位、エッジにスクアリン電子求引部位が交互に連結しシートを形成し、さらに積層することにより正方形のナノポア構造を形成する。合成方法は、非常に容易で、スクアリン酸と四つのアミン ( $\text{NH}_2$ -) 基が置換されたポルフィリン銅錯体を混合溶媒中、 $85^\circ\text{C}$  で加熱することで、黒い粉末が沈殿物として生成する (図 2)。得られた **COF** は、窒素吸着測定から  $500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  以上の高い表面積と約  $2.1\text{ nm}$  のポアサイズを有することが確認できた。また、図 3 のような簡易的なデバイスを作成し、可視領域の光により電流が流れ、また電流を **On/Off** と切り替えることにより高効率なスイッチング能力を示した。さらに **FT-IR** スペクトル測定から  $250$  から  $750\text{ nm}$  近くまで非常に広い吸収ピークから  $\pi$  共役が拡張されたことが確認できた。

<適用分野> 有機 **EL** ・ 太陽電池 ・ 有機半導体 ・ エネルギー貯蔵 ・ 固体触媒

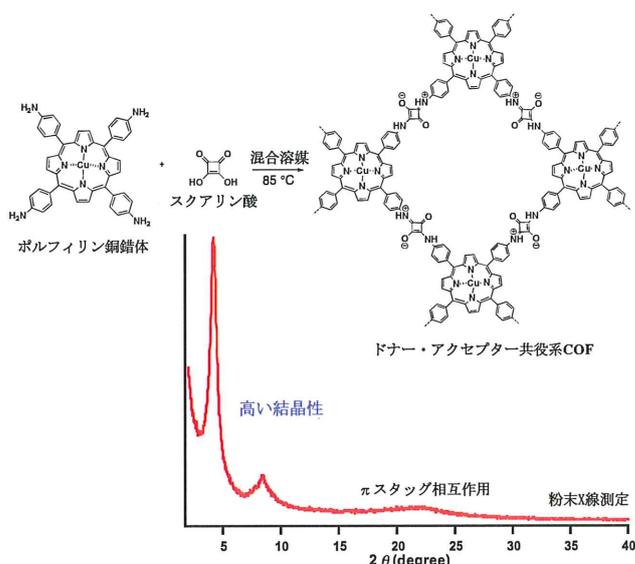


図 2. ドナー・アクセプター共役系 **COF** の合成と粉末 X 線回折

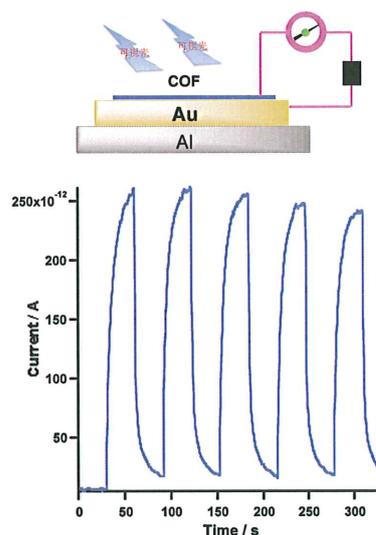


図 3. 光伝導性の **On/Off** スwitching