

共有結合性有機骨格構造(COF)のスピンダイナミクス研究

(新潟大 機器分析セ¹・分子研²・総研大³) 古川 貢¹, 中村 敏和^{2,3}, 陳龍³, 江東林^{2,3}

Spin Dynamics Study of Covalent Organic Framework

(Center for Instrumental Analysis, Niigata Univ.¹・Institute for Molecular Science²・The Graduate Univ. for Advanced Studies³) Ko Furukawa¹, Toshikazu Nakamura^{2,3}, Chen Long², Jiang Donling^{2,3}

【序】

近年、有機分子を構成要素とした共有結合性有機骨格構造(Covalent Organic Framework)が注目を集めている。COFは、ナノスケールの細孔を持った結晶性の物質であり、触媒能や光機能といった機能性を示すことで注目されている。[1] 近年、これらのCOF物質群に、ドナー・アクセプターを導入することで、光誘起伝導性物質が開発されている。[2] 現

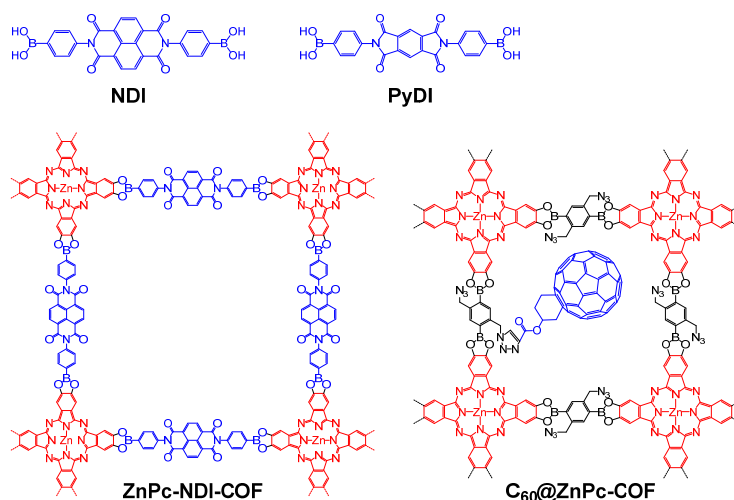


図1. 光誘起伝導性ドナー・アクセプター型COF. 在までに、①COF骨格にドナー・アクセプターを導入したCOF(MPc-X-COF (M = Zn, Ni, Cu, X = NDI, PyDI), 図1), ②骨格と細孔にドナー・アクセプターを導入したCOF(C₆₀@ZnPc-COF, 図1)の2種が開発され、それぞれは光誘起伝導性を示すことが知られている。[3, 4] これらの光誘起機能性のメカニズムを解明することを目的に、MPc-X-COF (M = Zn, Ni, Cu, X = NDI, PyDI)およびC₆₀@ZnPc-COFの時間分解ESRを測定しスピンダイナミクスを調べた。

【実験】

励起レーザーには、Continuum製surelite IIのNd:YAGレーザー(355nm)を使用し、Stanford DG535パルスジェネレータによってESRシグナル検出器と同期させた。励起レーザーの波長可変はBBO結晶を利用して行った。時間分解ESRは、Bruker E680スペクトロメーターにて測定した。

【実験結果】

図2に、励起レーザー(700 nm)におけるZnPc,およびZnPc-NDI-COFにおける時間分解ESRスペクトルを示した。ZnPcでは、ゼロ磁場分裂が観測された。また、スベ

クトルシミュレーションにより、 $S = 1$ とすることで実測を再現できたので、励起 3 重項と見なせる。一方で、ZnPc-NDI-COF の場合には、極めて線幅の狭い 1 本の信号が観測された。この信号は光照射前には観測されていないので、光励起による信号であることは間違いない。光励起後に極めてスピン間距離の長い状態を観測したことを意味している。つまり、得られた信号は光励起後の電荷分離状態を帰属することができる。時間依存性は電荷分離状態の減衰を示しており、これより電荷分離状態の寿命はおよそ $870 \mu\text{s}$ (80 K) と見積ることができる。アクセプターとして PyDI を使用した ZnPc-PyDI-COF においても同様な実験を行った結果、電荷分離状態に由来する信号を観測することができ、寿命は $40 \mu\text{s}$ (10 K) と見積ることができた。このように大きな寿命の違いを解釈するために、量子化学計算により最適化構造を調べた。その結果、ZnPc-PyDI-COF では、ZnPc と PyDI の 2 面角が 0° となるが、ZnPc-NDI-COF では、およそ 40° となることが明らかになった。ドナーとアクセプター間の重なり積分の違いにより寿命が異なると言え、MPc-X-COF 系は骨格構造を反映した光誘起伝導性 COF とみなせる。

励起レーザー(700 nm)にて $\text{C}_{60}@\text{ZnPc-COF}$ の時間分解 ESR スペクトルを図 2(c)に示す。この場合にも、MPc-X-COF 系と同様な線幅の狭い電荷分離状態に由来する信号を観測することができた。 C_{60} を導入していない ZnPc-COF では、線幅の狭い信号は観測することができておらず、 C_{60} を導入した効果である。また信号強度の C_{60} の濃度と相関を調べたところ、明確な比例関係にあることも実験的に示すことができた。従って $\text{C}_{60}@\text{ZnPc-COF}$ 系は、細孔を利用したドナー・アクセプター系とみなすことができる。

この他に、現在は中心金属依存性についても同様に調べている。当日は、光誘起伝導性メカニズムについて、詳細に議論する予定である。

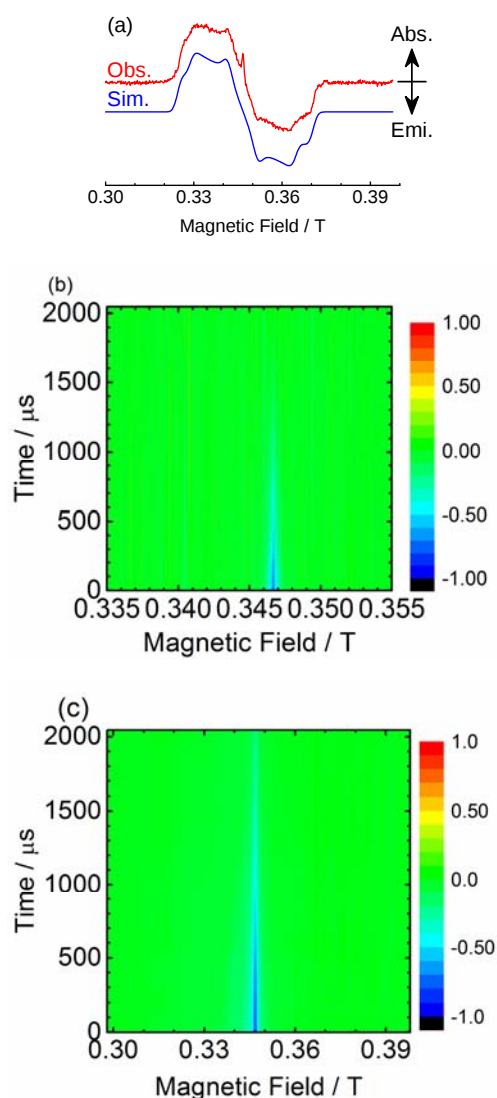


図 2. (a)ZnPc の $1 \mu\text{s}$ 後の時間分解 ESR スペクトル. (b) ZnPc-NDI-COF および (c) $\text{C}_{60}@\text{ZnPc-COF}$ の 2 次元時間分解 ESR スペクトル.

- [1] A. P. Cote *et al.*, *Science*, **2005**, 310, 1166 – 1170.
- [2] D. Jiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14510 – 14513.
- [3] S. Jin *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 2017 – 2021.
- [4] L. Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 9806 – 9809.