

ヨウ素ドーブを行った共有結合性有機骨格構造 (COF) の磁性研究 必要に応じて二行目

¹分子研, ²総研大, ³北陸先端大
浅田瑞枝¹, ○中村敏和^{1,2}, 金恩泉³, 王ピン³, 江東林³

Magnetic Investigation of Iodine-doped COF

Mizue Asada¹, Toshikazu Nakamura^{1,2}, Enquan Jin³, Ping Wang³, Donglin Jiang³

¹ Institute for Molecular Science, Japan

² SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Japan

³ Japan Advanced Institute of Science and Technology

【Abstract】 Pours materials attract much attention because of their functionalities. COF (Covalent-Organic-Framework) materials are pours crystalline materials, in which molecules connected by tight covalent bonds. Recently, it was found that several chemically modified COF systems show thermally equivalent paramagnetic state. Theses molecules form two-dimensional porous network with covalent bond. Aromatic carbon molecules are stacking along perpendicular to the slide. The frontier orbitals are elongated along this direction. The pristine COF system is closed shell. However, applying iodine doping for this system, the color of the sample drastically changes. On the same time, ESR signals suddenly appeared and became larger as the doping time increases. The electronic state of the Py-sp²c may changes with iodine doping. To understand the low-temperature electronic state, the detailed magnetic investigation was carried out. We discuss the magnetic properties of a series of COF materials.

【序】 2005年のO.M. Yaghiらの報告[1]以降, 金属有機構造体 (MOF: Metal Organic Frameworks) や共有結合性有機構造体 (COF: Covalent Organic Frameworks) といった多孔質物質の研究が爆発的に進んでいる. これらの構造体の多くは, 共有結合あるいは配位結合で結ばれた多孔性物質であり, ガス貯蔵・分離能や触媒機能への応用が期待されている. 近年では, 構造の特異性だけではなく, 電子物性を付加した多孔性物質の開発もめざましい. 例えば, 我々はドナー・アクセプター系2次元共有結合性有機構造体の1つである ZnPc-NDI COF に対して, 可視光による時間分解 ESR を行い, 電荷分離した遍歴性キャリアが室温でも極めて長い寿命を持つことを見出している [2]. 一方で, ごく最近になり平衡状態で電子スピンをもつ系の開発が進んでいる. 江らは, 芳香族をイミンやシアノ基で結合した新しいタイプの COF の開発を行っている. この系は ZnPc-NDI COF と同様に, 2次元的な多孔質構造をもち, 芳香族環は垂直方向に積層したカラム構造をとっている. この系は閉殻であるが, ヨウ素をドーブする事により電子スピンの生成される. 我々はこの系に対して ESR ならびに SQUID 測定を行った. ヨウ素ドーブ共有結

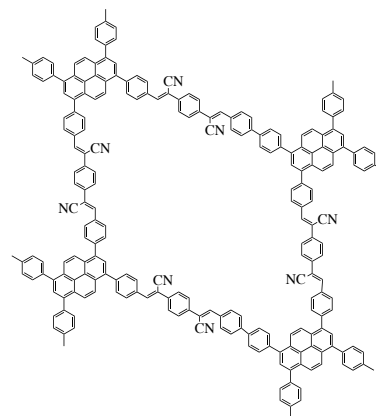


Fig.1 sp²c-COF

合性有機構造体の電子物性電子状態について議論する.

【実験】 ヨウ素印加過程, 温度変化 ESR, パルス ESR 測定は分子研 BrukerE680 ならびに E500 で行った. SQUID 測定は, 分子研 Quantum Design MPMS-7 ならびに MPMS-XL7 を用いている.

【結果・考察】 種々の系が開発されているが, 特にテトラフェニルピレンをジシアノキノンで結合した py-sp2c-COF と称される Fig. 1 の系は, 顕著な磁性を示す. 粉末状の pristine の py-sp2c-COF を ESR 試料管に入れ固体ヨウ素を印加したときの, ESR 信号のヨウ素ドーピング時間依存性を Fig. 2 に示す. 閉殻である pristine 試料では ESR 信号は観測限界以下であるが, ヨウ素ドーピングとともに顕著な ESR 信号が現れる. g 値は 2.003 で異方性小さく, 芳香族環上にスピンがある事が分かる. ドーピングレベルにかかわらず, g 値と線幅はほとんど変化せず, スピン種ならびに電子状態が変化していないことが分かる. ヨウ素ドーピングによる導電性キャリアが生成する場合には, 緩和時間が早くなるために一般には ESR 線幅は増大する[3]. 信号強度は, ヨウ素ドーピングから 1 日程度で頭打ちになり, 2 日程度で飽和する. 詳細については, 当日議論する.

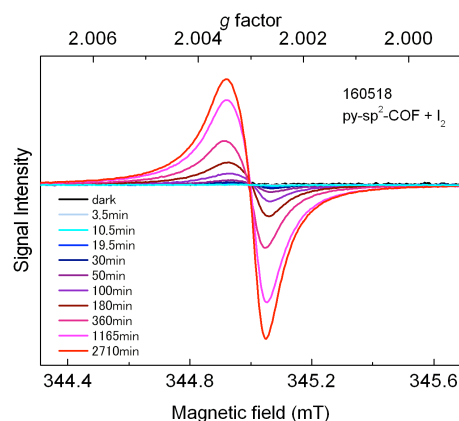


Fig.2 Time development of ESR signal with iodine doping

【謝辞】 分子研の ESR, SQUID の装置は文部科学省ナノテクノロジープラットフォームの分子・物質合成プラットフォーム事業支援を受けている [4].

【参考文献】

- [1] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, 2005, 310, 1166 - 1170.
- [2] (a) X. Ding, L. Chen, Y. Honsho, X. Feng, O. Saengsawang, J. Guo, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, S. Nagase, V. Parasuk, and D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 14510 - 14513. (b) S. Jin, X. Ding, X. Feng, M. Supur, K. Furukawa, S. Takahashi, M. Addicoat, M. E. El-Khouly, T. Nakamura, S. Irle, S. Fukuzumi, A. Nagai, and D. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52, (2013) 2017-2021. (c) S. Jin, K. Furukawa, M. Addicoat, L. Chen, T. Seiya, S. Irle, T. Nakamura and D. Jiang, *Chemical Science*, 4, (2013) 4505-4511. (d) L. Chen, K. Furukawa, J. Gao, A. Nagai, T. Nakamura, Y. P. Dong and D. L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 9806-9809. (e) S. Jin, M. Supur, M. Addicoat, K. Furukawa, L. Chen, T. Nakamura, S. Fukuzumi, S. Irle and D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 7817-7827.
- [3] T. Hara, K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Yamamoto, A. Kosaka, W. Jin, T. Fukushima and T. Aida, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 (2008) 034710 (6pages).
- [4] <http://nanoims.ims.ac.jp/ims/index.html>