

Cu(II)イオンを用いた共有結合性有機骨格構造の光誘起磁気特性

¹新潟大共用設備セ, ²新潟大理, ³北陸先端大
○古川貢¹, 大高秀仁², 江東林³

Photo-induced magnetic properties for covalent organic framework including Cu(II) ion

○Ko Furukawa¹, Hidehito Otaka², Donglin Jiang³

¹ Center for Coordination of Research Facilities, Niigata University, Japan

² Department of Chemistry, Niigata University, Japan

³ School of Materials Science, JAIST, Japan

【Abstract】 Photo-induced magnetic properties for Donor-Acceptor-type Covalent Organic Framework (DA-COF) using Cu Phthalocyanine and diimide derivatives has been reported by using Time-Resolved ESR (TR-ESR) spectroscopy. However, the mechanism of the photo-induced magnetic properties for DA-COF is not clarified yet. In order to clarify the mechanism of the photo-magnetic properties for DA-COF(CuPc-NDI-COF and CuPc-PyDI-COF defined as Fig. 1), the dihedral angle between the donor and acceptor was examined by using quantum chemical calculation and powder X-ray diffraction. The dihedral angle of the CuPc-NDI-COF and CuPc-PyDI-COF by structural optimization could be estimated as 40 and 90 degree, respectively. We are successful to interpret of the observed magnetic properties on the ground state in both COFs. We will discuss the relationship between the structure and photo-magnetic-properties.

【序】

近年, 有機骨格構造 (Covalent Organic Framework, COF)は新たな機能性物質群として注目を集めている. 特に, COFをドナー・アクセプター系で形成したドナー・アクセプター型COF(DA-COF)では, 光誘起機能性を示すことが明らかにされてきた. [1] ここで, 磁性を持つCu(II)イオンをDA-COFの骨格内に取り込むことで, 特異な光誘起磁気特性が期待することが出来る, また, 光スイッチングデバイスへの応用を考えた場合, 機能性メカニズムの解明は不可欠である, そこで, Cu フタロシアニン (CuPc)をドナーとし, ジイミド誘導体(NDI, PyDI)をアクセプターとしたDA-COF(CuPc-xDI-COF, 図1)の光誘起磁気特性を, 時間分解ESR, 光照射cw-ESR, 粉末X線回折, 量子化学計算を用いて調べた.

【実験】

SpectraPhysics MOPO ナノ秒パルス Nd:YAG レーザーと Bruker E680 分光器を Stanford Research DG535 パルス発生器にて同期させることで, 時間分解 ESR を測定した. 光照射 cw-ESR 測定は, Coherent OBIS660 LX(660 nm, 96.2 mW)にて cw レーザーを照射しながら, Jeol JES-FA200 分光器にて cw-ESR 測定を行なった. 粉末 X 線回折は, Bruker D2 Phase にて測定した. 最適化構造は Gaussian09 にて密度汎関数法(B3LYP)を用いて

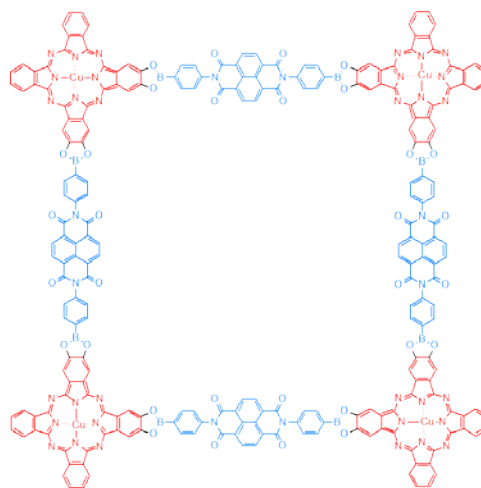


Fig. 1. Molecular Structure for CuPc-NDI-COF.

計算した。

【結果・考察】

図 2 に光照射 ESR 信号強度の温度依存性を示した。CuPc-NDI-COF の場合には、光照射時に信号強度が増大し、CuPc-PyDI-COF では、信号強度が減少することが明らかになった。物質群により挙動が異なり、これらの挙動はレーザー照射による物質系の温度上昇によるものではない。得られた温度依存性を擬 1 次元系を想定した extended Bonner-Fisher モデルにて解析し、鎖内相互作用 J_1/k_B 、鎖間相互作用 zJ_2/k_B を見積った。その結果を表 1 にまとめた。その結果、光照射時に、 zJ_2/k_B にのみ変化が見られ、CuPc-NDI-COF では大きくなり、CuPc-PyDI-COF では小さくなることが明らかになった。つまり、光照射により鎖間相互作用を制御出来ることを示唆している。次に鎖間相互作用を解明するために、DFT 計算により最適化構造を見積った。基底状態において、CuPc-NDI-COF では、CuPc と NDI との 2 面角は 90 度であり、PyDI の場合は、およそ 40 度程度であった。重なり積分を考えると、鎖間相互作用は CuPc-NDI-COF の場合には 0 となることが期待され、CuPc-PyDI-COF では有限の鎖間相互作用が期待できる。これは実測と一致する。光照射時には、2 面角が変化することが予想される。CuPc-NDI-COF の場合には、光照射時に 2 面角が小さくなれば、鎖間相互作用は、大きくなることが想定される。一方で、CuPc-PyDI-COF の場合には、2 面角が大きくなる場合と小さくなる場合により、鎖間相互作用の大きさは小さくも大きくもなりえる。そこで、系全体のエネルギーの 2 面角依存性を調べた。その結果を図 3 に示した。その結果、2 面角が大きくなる方がエネルギーは低くなり、分子間相互作用は小さくなることが理論的にも示された。これらの結果から、光誘起磁気特性は、CuPc と xDI の 2 面角により制御されることを明らかにした。

【参考文献】

- [1] S. Jin, K. Furukawa, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 52, 2017-2021.
 [2] D. J. Scalapino, Y. Imry, P. Pincus, *Phys. Rev.* **1975**, B11, 2042.

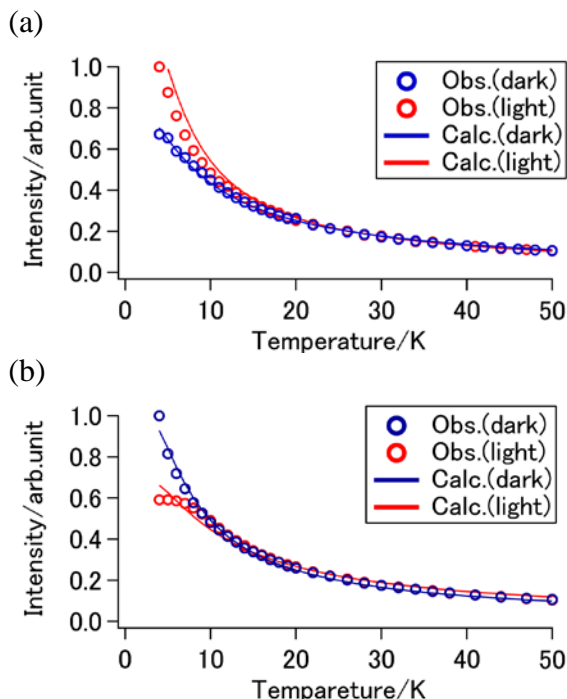


Fig. 2. Temperature Dependence of signal intensity of cw-ESR spectrum for (a)CuPc-NDI-COF and (b)CuPc-PyDI-COF. Solid lines denote the calculated values based on the extended Bonner-Fisher model.[2]

Table 1. Exchange interaction for CuPc-xDI-COF.

		J_1/k_B /K	zJ_2/k_B /K
CuPc-NDI-COF	dark	-3.2	0.0
	light	-3.2	6.8
CuPc-PyDI-COF	dark	-4.0	10.0
	light	-4.0	1.2

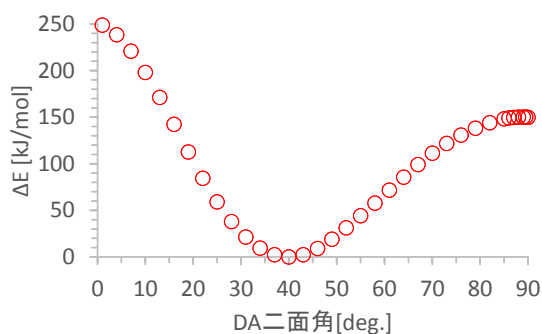


Fig. 3. Dihedral angle dependence of energy for CuPc-PyDI-COF.