

導電性2次元MOFの磁気特性評価

¹名大院理, ²名大物国セ, ³兵庫県大院物質理
○三角勇氣¹, 張中岳², 阿波賀邦夫¹, 山口明³, 松下琢¹, 和田信雄¹

Magnetic properties of conductive two-dimensional MOFs

○Yuki Misumi¹, Zhongyue Zhang², Kunio Awaga¹,
Akira Yamaguchi³, Taku Matsushita¹, Nobuo Wada¹
¹ Graduate School of Science, Nagoya University, Japan
² Research Center for Materials Science, Nagoya University, Japan
³ Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Japan

【Abstract】 Metal-organic frameworks (MOFs) is a series of porous materials that are composed of metal ions and bridging organic ligands. Recently, two-dimensional (2D) conductive MOFs, with extended conjugated structures and high conductivities, have been developed. In this work, we carried out the magnetic measurements on a series of 2D conductive MOFs, M-CAT-1 with M = Co, Ni, and Cu. The temperature dependent magnetic susceptibilities of these materials suggested their paramagnetic behavior that followed Curie-Weiss law, which were consistent with their spin configurations, Co²⁺ (S = 3/2), Ni²⁺ (S = 1), and Cu²⁺ (S = 1/2). It was also found that these three compounds were EPR active even at room temperature. This phenomenon probably arises from the radical state of HHTP in these MOFs. The temperature-variable EPR spectrum indicated a strong temperature dependency of the signal shapes and g-factors. We will also discuss about the results of magnetic susceptibility measurements of M-CAT-1 at ultra low temperature, and the magnetic properties of other isostructural conductive 2D MOFs, such as M-HITP.

【序】 Metal-Organic Framework (MOF) は金属イオンと有機配位子が相互作用することで形成される多孔性物質で、金属イオンと配位子を変えることで興味深い性質が現れ、機能性材料として様々な研究がなされている。その中でも、広がったπ共役系を持ち、一般的なMOFよりも高い伝導度を示す導電性2次元(2D)MOFが、近年関心を集めている[1]。導電性2DMOFとして、配位子に2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene (HHTP)を用いているM-CAT-1 (M = Co, Ni, Cu)が知られている[2]。M-CAT-1は、Fig. 1に示すような2次元的に広がったハニカム構造を有し、Cu-CAT-1はこの2次元層がslipped-parallel型に積層した構造をとる。Co-CAT-1とNi-CAT-1では、Fig. 1に示した2次元構造と、M₃(HHTP)(H₂O)₁₂をユニットとして形成される2次元層の2種類が交互積層している。

M-CAT-1では、配位子のHHTPが+2価の金属中心とチャージバランスを保とうとした場合、酸化されてラジカルが生じると考えられている。このラジカルと、遷移金属中心が何らかの磁気的な相互作用を起こすことが期待されるが、詳細な磁気特性は調

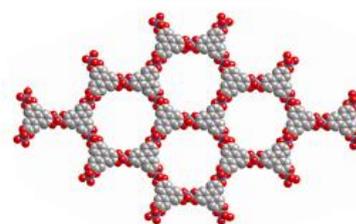


Fig. 1. The extended honeycomb layer of M-CAT-1[2]

べられていない。そこで本研究では、M-CAT-1 の磁気特性を調べることにした。

【方法 (実験・理論)】 報告されている方法に従って、水熱合成法により M-CAT-1 を合成し、PXRD と IR を用いて同定した[2]。磁気特性の評価には、2-300K までの範囲での SQUID 磁気測定と EPR を用いた。

【結果・考察】 SQUID による磁化率測定より、すべての系で、高温域では Curie-Weiss 常磁性的な挙動が確認できた (Fig. 2)。また、温度を下げるにつれて $\chi_p T$ 値が減少する反強磁性的な挙動が確認できた。測定結果より Co、Ni、Cu いずれにおいても金属イオンは+2 価の高スピン配置にあることが予想される。その中でも Ni-CAT-1 においては、3K 以下で $\chi_p T$ 値が上昇に転じ、何らかの異常が超低温域にあることが示唆された。

室温での EPR 測定結果より、Co、Ni、Cu いずれの M-CAT-1 でもシグナルが観測された。一般的に、遷移金属錯体の EPR シグナルが室温で観測されることは珍しいが、M-CAT-1 の場合は、金属中心と HHTP に生じた有機ラジカルとの交換相互作用により観測されたと考えられる。温度依存 EPR 測定より、Co-CAT-1 と Ni-CAT-1 では、温度によって g 値とシグナルの概形が変化していることが分かった (Fig. 3)。これは温度によって配位子に生じたラジカルと金属中心間の相互作用が変化したためだと考えられる。なお当日は、M-CAT-1 の超低温域までの磁化率測定結果と、Cu-CAT-1 と同様の構造を持ち、配位子のヘテロ原子のみが異なる $M_3(\text{HITP})_2$ (HITP: 2,3,6,7,10,11-hexaminothriphenylene) の磁気特性も報告する予定である。

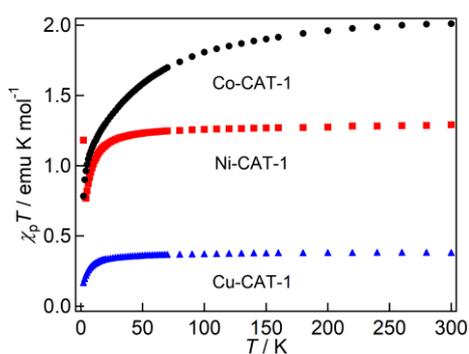


Fig. 2. $\chi_p T$ - T plot of M-CAT-1

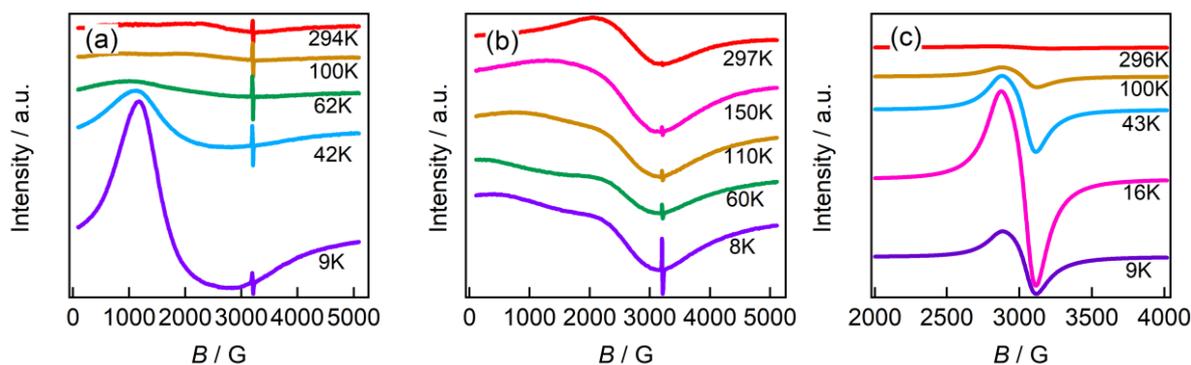


Fig. 3. Temperature dependent EPR of (a) Co-CAT-1 (b) Ni-CAT-1 (c) Cu-CAT-1

【参考文献】

- [1] Sun, L.; et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566.
- [2] Hmadeh, M.; et al., *Chem. Mater.* **2012**, *24* (18), 3511.