

二重シート構造を持つ新規ホフマン型錯体開発 および配位子脱着機能の検討

¹阿南高専, ²東邦大理

○拝郷朱夏¹, 川崎武志², 齊藤敏明², 赤星大介², 北澤孝史², 小曾根崇¹

Structural and magnetic study of two- dimensional Hofmann-like coordination polymer with ligand re-composing.

○Haigo Ayaka¹, Kawasaki Takeshi², Saito Toshiaki², Akahoshi Daisuke², Kitazawa Takafumi², Kosone Takashi¹

¹Anan National College of Technology, Japan

²Toho University, Japan

【Abstract】

We synthesized 2-dimensional (2-D) Hofmann-type spin-crossover (SCO) complexes $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{L}_1 = \text{Isonicotinic Acid Phenyl}$; $\text{L}_2 = \text{Isonicotinic Acid Allyl Ester}$; $\text{M} = \text{Ag, Au}$). These new compounds were characterized crystallographically and magnetically. The 2-D layer structure is composed by infinite cyano bridged $\text{Fe}[\text{M}(\text{CN})_2]_2$. The layers are combined with another layer by strong intermetallic interactions defining bilayers. In terms of the strengthening intermolecular interaction between bilayer, we use the ligands which has aromatic ring and strong polar oxygen atom. In this study we investigated the relationships between the substituents size and SCO properties. In addition, we synthesized template structure is formed by ligand elimination by thermal treatments.

【序】

スピנקロスオーバー (SCO) 現象とは温度や圧力等の外部刺激が加わることによりそのスピン状態が交差する可逆的な磁性転換現象のことであり、結合距離、色の変化を伴う。Hofmann 型構造とは八面体六配位をとり、アキシアル位に配位子が二つ配位し、エクアトリアル位にシアノ架橋した構造であり、二次元 (2D) シート構造を持つ。我々は、一定の置換基サイズの配位子において、ほぼ完全に類似した 2D シート構造を持つ SCO 錯体を構築できることを発見した^[1]。今回我々は、2D シート間の分子間相互作用を強めるため芳香族環および極性の強い酸素を導入した置換基を持つ配位子を用いて Hofmann 型構造の SCO 錯体 $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{L}_1 = \text{Isonicotinic Acid Phenyl}$; $\text{L}_2 = \text{Isonicotinic Acid Allyl Ester}$; $\text{M} = \text{Ag, Au}$) を合成した。本発表では構造および磁化率特性について発表する。加えて、配位子脱離によるテンプレート構造を作成し、配位子再構成について検討を行う。

【方法 (実験・理論)】

$\text{Fe}(\text{L}_1)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**1**) を次のように合成した。 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.015 g, 0.075 mmol) を 1 ml の水に溶解した。 L_1 (0.030 g, 0.15 mmol) を 1 ml のメタノールに溶解した。 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (0.043 g, 0.15 mmol) を 1 ml の水に溶解した。 1:2 の水とメタノールの混合溶媒を 0.5 ml 作った。 Fe^{2+} イオン溶液を L_1 溶液に混合した。サンプル管に $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ イオン溶液、水-メタノール混合溶媒、 Fe^{2+} と L_1 の混合溶液の順番で 3 層になるように注いだ。サンプル管を数日静置した。良質なブロック状の結晶が得られた。

$\text{Fe}(\text{L}_1)_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (**2**) を **1** の合成法の $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (0.043 g, 0.15 mmol) を

K[Ag(CN)₂] (0.030 g, 0.15 mmol) に置き換えて合成を行った。

Fe(L₂)₂[Ag(CN)₂]₂ (**3**) を **1** と同様に合成した。

合成した単結晶を用いて 250 K 及び 85 K で単結晶 X 線構造解析を行った。次に XRD 測定、SQUID 測定、TG 測定、元素分析用に大量合成を行った。

2 の大量合成は次のように行った。FeCl₂ · 6H₂O (0.036 g, 0.18 mmol) を 3 ml の水に溶解した。L₁ (0.036 g, 0.18 mmol) を 3 ml のエタノールに溶解した。K[Ag(CN)₂] (0.080 g, 0.4 mmol) を 4 ml の水に溶解した。Fe²⁺ イオン溶液と L₁ 溶液を混合した。Fe²⁺ と L₁ の混合溶液に [Ag(CN)₂]⁻ イオン溶液を混合した。酸化を防ぐためろ過を行ったあとすぐにデシケーターへ移し乾燥させた。

3 の大量合成は次のように行った。FeCl₂ · 6H₂O (0.060 g, 0.3 mmol) を 5 ml の水に溶解した。L₁ (0.098 g, 0.6 mmol) を 10 ml のメタノールに溶解した。Ag (0.12 g, 0.6 mmol) を 5 ml の水に溶解した。Fe²⁺ 溶液と L₂ 溶液を混合した。Fe²⁺ と L₂ の混合溶液に [Au(CN)₂]⁻ イオン溶液を混合した。析出した粉末をろ過し、すぐにデシケーター内で乾燥させた。

XRD 測定より、不純物が無く、**2** と **3** の大量合成に成功したことを確認した。

【結果・考察】

Fig. 1. と Fig. 2. に単結晶 X 線解析によって得られた **1** の 85 K での構造を示す。**1** は典型的な Hofmann 型構造を形成し (Fig. 1.)、エクアトリアル位にシアノ架橋した 2D シートを形成した (Fig. 2.)。さらに 2D シートが積層した構造をとることが判った。また、スピン状態の変化に伴う収縮を確認した。**1** と **2** はほぼ完全な同型構造を取る。一方、配位子が異なる **3** においても類似構造を形成しているが、配位子の嵩高さが少ないために 2D シート間のスタッキング距離が短くなっていることを確認した。加えて kosone らの研究より、配位子の大きさと相転移温度には相関があると考えられる。詳細は当日発表する予定である。

1 の TG 測定を行った結果、配位子 L₁ に対応する質量減少が観測され、熱処理によって L が脱離することが示された。熱処理は、既報文献を参考に行った^[2]。

加えて、L が抜けた後の安定領域が広いことを確認した。このことより L が抜けた後も 2D シート構造が安定で、配位子の脱着制御が可能ではないかと考えられる。

また分子間相互作用が強い配位子による磁化率の影響や構造の詳細、配位子脱離、配位子再構成については当日発表する予定である。

【参考文献】

[1] T. Kosone, *et al*, *Inorganics*, **5**, 55 (2017).

[2] Julie Lefebvre, *et al*, *Sensors*, **12**, 3673 (2012).

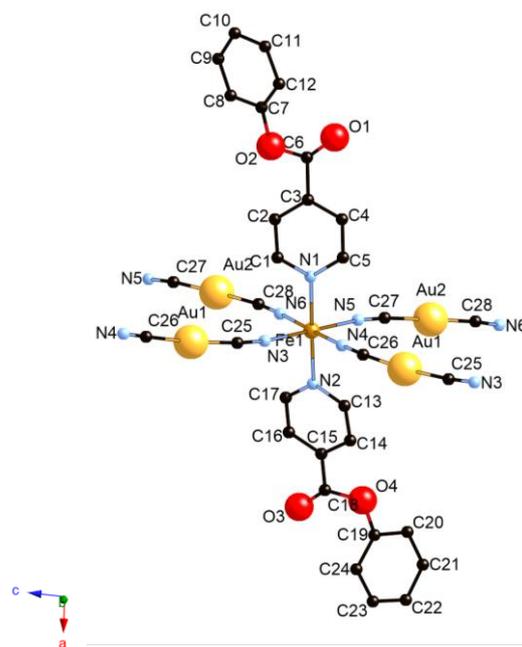


Fig. 1. Molecular structure of **1**

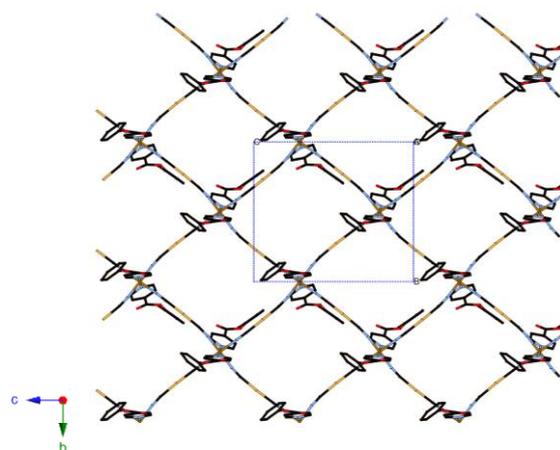


Fig. 2. 2D framework of **1**