

ホフマン型構造を利用した2次元系、3次元系配位高分子の設計的構築

¹阿南高専, ²東邦代理

○奥田翔悟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

Designing two and three dimensional crystal structure by Hofmann-like motif

○Okuda Shogo¹, Kawasaki Takeshi², Saito Toshiaki², Akahoshi Daisuke², Kitazawa Takafumi², Kosone Takashi¹

¹Anan National College of Technology, Japan

²Toho University, Japan

【Abstract】

We synthesized the new spin crossover (SCO) complexes $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2[\text{Ag}^{\text{I}}_2(\text{CN})_3][\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]$ ($\text{L}_1 = 3\text{-bromo-5-chloropyridine}$, $\text{L}_2 = 3\text{-bromo-5-methylpyridine}$). The structures have been studied at 293 K and 80 K. The compounds made up three-dimensional networks topology of Fe^{II} ions bridged by binuclear $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$ and mononuclear $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ units. $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$ anion is very rare. In this complex, the presence of the Ag^{I} ions are significant role to increase the dimensionality and cooperatively due to the triangular argentophilic interactions. These structure are almost identical with our former reported compound ($\text{L} = 3,5\text{-dimethylpyridine}$). Therefore this structure have a potential to systematically design by using 3,5-position-pyridine derivatives. We investigated the relationships between the magnetic properties and substituents effect of L.

【序】

金属錯体の中心金属が $d^4 \sim d^7$ のとき、低スピン (LS) ・ 高スピン (HS) の 2 つのスピンの状態をとることが可能である。また、それらの状態は熱、光、圧力等によって制御が可能である。2 つのスピンの状態を可逆的に取りうる現象をスピンのクロスオーバー (SCO) 現象という。

中心金属 Fe^{2+} のエカトリアル位にシアノ架橋配位子 $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Ag}^+, \text{Au}^+$) 等が配位し、アキシアル位に異なる配位子を配位させた 2 次元シート構造を持つ Hofmann 型構造について、SCO 特性発現および構造—物性相関の検討をおこなっている。この 2-D 構造体は数多く報告されており^[1]、結晶構造を微細に変化させた一連の化合物群を開発することができる。この構造は格子内の金属イオン間の協働効果が高められ、それに伴い広いヒステリシスをとることが可能である。このような構造設計性が高い物質系において、SCO 錯体を系統的に開発することは、分子間相互作用の導入と、それに伴う SCO 挙動の変化の明確な相関関係を明らかにできる。

本研究ではアキシアル位方向との相互作用を強くするため電気陰性度の高いハロゲンを持つ $\text{L}_1 = 3\text{-bromo-5-chloropyridine}$ および $\text{L}_2 = 3\text{-bromo-5-methylpyridine}$ を配位子として 3 次元系の Hofmann 型構造を持つ新規 SCO 錯体 $\text{Fe}(3\text{-bromo-5-chloropyridine})_2[\text{Ag}^{\text{I}}_2(\text{CN})_3][\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]$ (1), $\text{Fe}(3\text{-bromo-5-methylpyridine})_2[\text{Ag}^{\text{I}}_2(\text{CN})_3][\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]$ (2) を合成した。

合成した単結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を 85 K 及び 275 K で行った。

【方法 (実験・理論)】

まず $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 0.75 mmol に対して水 10 mL で溶解させた。これを **1)** とする。シアノ架橋配位子として $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ を 3 mmol に対して水 20 mL で溶解させた。これを **2)** とする。次に水：メタノール = 1：2 を 15 mL 作った。これを **3)** とする。最後に配位子の 3-bromo-5-chloropyridine を 0.6 mmol に対してメタノール 4 mL で溶解した。これを **4)** とする。**1)** を 2 mL と **4)** を 2 mL を混合した。これを **5)** とする。細いガラス管に **2)**, **3)**, **5)** を以下のような順番と量で合成した。

順に **2)** 1 mL, **3)** 0.5 mL, **5)** 2 mL を入れ栓をして数日静置した。その後できた結晶を取り出し、単結晶 X 線構造解析を行った。

次に XRD 測定, TG 測定, SQUID 測定, 元素分析用のサンプルを作るため、大量合成を行った。

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.3 mmol に アスコルビン酸 0.3 mmol を加えたのに対して水 5 mL で溶解させた。これを **1)** とする。次に配位子 0.6 mmol に対してメタノール 10 mL で溶解させた。これを **2)** とする。次に $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 0.6 mmol に対して水 5 mL で溶解させた。これを **3)** とする。**3)** に対し、**1)** と **2)** の混合溶液を加えると、直ちに橙色粉末が析出した。その後濾過を行い、減圧したデシケーターで乾燥させ後日採取し各測定を行った。

この大量合成に成功したのは **2)** だけで **1)** は現在大量合成法を模索中である。

【結果・考察】

Fig. 1. に単結晶 X 線構造解析による全体構造を示す。この構造は **1)** のものであるが、**2)** も同系の構造である。3 次元系の Hofmann 型構造を持っていることが分かった。これは我々が以前に報告した 3,5-dimethylpyridine を用いた構造^[2]と類似している。結晶構造全体として、Ag-Ag 間の相互作用を含む複雑なネットワークを形成している。

Fig. 2. に最小単位の構造を示す。 Fe^{2+} のアキシャル位に L_1 の N が配位して、エカトリアル位に架橋配位子の N が配位している。エカトリアル位には長鎖の $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$ および短鎖の $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ が配位している。そのために歪んだ 3 次元構造を形成している。

Fig. 3. は配位子を消去しフレームワークを色分けしたものである。色別にみるとそれぞれのフレームは長方形の形状をしている。また、そのフレームが別のフレームに繋がっていたり、掛かっていたりしている。掛かっているフレームは空洞により不安定だが SCO による結合距離の変化により、安定化することでゲスト分子の脱着制御なども可能ではないかと考えられる。

構造の詳細および磁気特性評価については当日発表する予定である。

【参考文献】

- [1] Real, J. A *et al.* *Coord. Chem. Rev.* **121**, 236 (2003).
 [2] T. Kosone, Y. Suzuki *et al.* *Dalton Trans.* 39, 1786-1790 (2010).

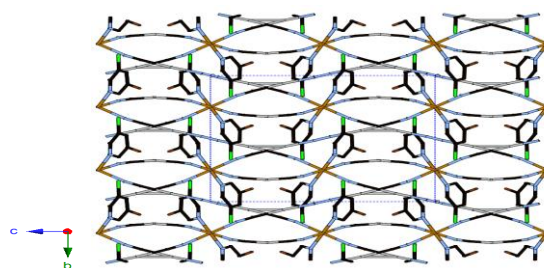


Fig. 1. The crystal structure of **1**.

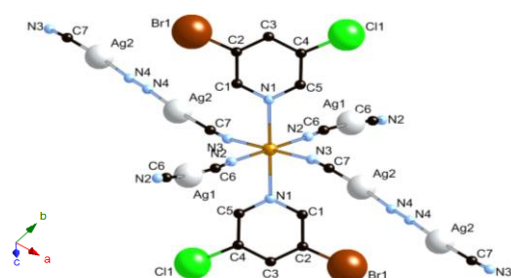


Fig. 2. Molecular structure of **1**.

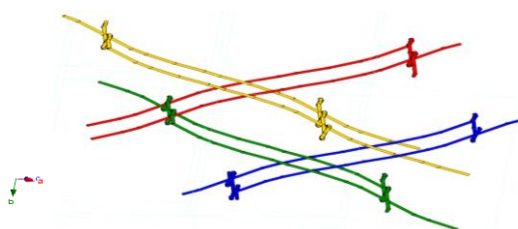


Fig. 3. The structure of the crystal from which the ligand has been