

負の熱膨張とスピנקロスオーバーによる格子の急激な拡張/収縮が共存した新規二次元層状ホフマン型配位高分子の合成及び物性評価

(電機大院理工¹・電機大理工²) ○小管 亮太¹・小曾根 崇^{1,2}・田中 もり恵²・足立 直也^{1,2}

New 2-dimentional Hofmann-like coordination polymers $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ associated with the coexistence between negative thermal expansion and spin-crossover (¹*Graduate school of Tokyo Denki University*, ²*Tokyo Denki University*) ○Ryota Kosuge,¹ Takashi Kosone,^{1,2} Morie Tanaka,² Naoya Adachi,^{1,2}

We synthesized new Hofmann-like coordination polymers $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ by using imidazole derivatives (L). The compounds show anisotropic negative thermal expansion (NTE) and spin-crossover (SCO) transition. Thus, there is a coexistence of opposite thermal reaction between NTE and SCO. In this presentation, the present compounds and other closely related Hofmann-like compounds are compared and discussed.

Keyword: 2-dimentional coordination polymers; spin-crossover; Negative thermal expansion

【概要】我々は 5 員環構造をもつイミダゾール系配位子を用いて二次元層状ホフマン型配位高分子の開発を行っている。スピנקロスオーバー (SCO) はその電子配置転換に伴い、格子の急激な拡張・収縮が起きる。本研究では負の熱膨張を示し、かつ SCO による格子の拡張・収縮が共存した化合物の合成と構造評価を行った。ホフマン型構造においては負の熱膨張が起きることがよく知られているが、SCO を示す鉄系ホフマン型では報告例は少ない^{1,2)}。

【実験・結果】 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.1 mmol と $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohr 塩) 0.1 mmol をそれぞれ水 1 mL に溶かす。XIm 0.2 mmol をエタノール 1 mL に溶かし Mohr 塩水溶液と混合する。これらを反応させ $\text{Fe}(\text{XIm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (X = 1-H (**1**), 1-Me (**2**)) の単結晶をえた。単結晶 X 線構造解析により二次元層状構造を構築 (Fig.1) していることを確認し、SQUID により磁気物性評価をおこなった。また、粉末 X 線構造解析により、温度変化による格子定数の変化を確認したところ **2** において負の熱膨張が確認された。発表では、これらの物性を従来の 6 員環構造をもつホフマン型化合物との比較についても報告する。

1) Il'ya A. Gural'skiy *et al.* *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3191 - 3195

2) Helena J. Shepherd *et al.* *Nat. commun.* **2013**, 4:2607

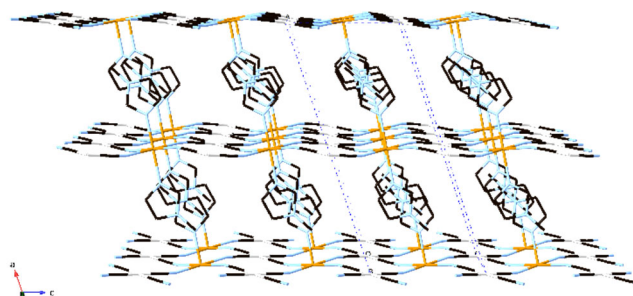


Fig.1 化合物 **2** の 296 K における結晶構造