二次元シート構造を有するホフマン型配位高分子 $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ の合成と構造および相転移挙動の評価

（電機大理工[1]・電機大院理工[2]）○北畠　志温[1]・小管　亮太[2]・小曽根　崇[1,2]
Designing uniformed 2D Hofmann-like motif by using pyridine derivatives with a wide range of substituent size ([1]*Tokyo Denki University*, [2]*Graduate school of Tokyo Denki University*)
○Shion Kitabatake,[1] Ryota Kosuge,[2] Takashi Kosone,[1,2]

The synthesis, crystal structures and magnetic properties of 2-dimentional (2D) Hofmann-like motif Fe^{II}(Alkyl-pyridine)$_2$[$Au^{I}(CN)_2]_2$ (Alkyl = 3,4-Dimethyl (**1**), 4-Ethyl (**2**), 4-Isopropyl (**3**)) and Fe^{II}(X-Isonicotinate)$_2$[$Au^{I}(CN)_2]_2$ (X = Allyl (**4**), Phenyl (**5**)) have been described. In spite of a wide range of substituent size, 2D structures are almost crystallographically identical. The 2D layer motif consists an octahedral Fe^{II} ion coordinated with the nitrogen atoms of [$Au^{I}(CN)_2$] linear units at equatorial positions and monodentate py derivatives at axial positions. The adjacent two layers interact via intermetallic Au…Au interactions, forming a bilayer structure. The distance between adjacent stacking bilayers is associated with substituent bulky of py derivatives. With increasing bulky, the inter-layer distance expands. **1** and **2** display a 50 % spin transition. **3** shows a ca 25% spin transition. **5** undergoes a complete spin transition. Only **4** maintains the characteristic of the high-spin state.

Keywords : Hofmann-like coordination polymer; Spin crossover

【概要】ホフマン型配位高分子 $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ (L = ピリジン誘導体) について、その結晶構造と磁気物性について発表する。この物質系は二次元シート構造が積層した結晶構造をとる。L はシートに対して垂直方向に配位している。この物質系は配位子 L の選択の幅が広く、構造制御された物質系開発に有用である。本研究では配位子サイズに依存して二次元シート構造の変化の系統性について検討した。

【実験・結果】$K[Au(CN)_2]$、$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ および各配位子を溶液もしくは配位子蒸気によってガラス管内で接触させることで $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ (L = 3,4-Dimethylpyridine (**1**), 4-Ethylpyridine (**2**), 4-Isopropylpyridine (**3**), Allyl-Isonicotinate (**4**), Phenyl-Isonicotinate (**5**)) の単結晶をえた。単結晶 X 線構造解析から、全て同一構造を構築していることを確認した（図１）。この構造は Fe のエクアトリアル位を直線２配位の$[Au(CN)_2]^-$ が連結した層状構造をとり、層間の Au-Au 相互作用によって二枚一組となった二重シート構造となっている。また磁化率測定からスピン転移を確認した。この同一構造体化合物群は配位子の嵩高さに応じて、レイヤー間距離が離れていくことが分かる。この合理的な層間距離の調整と物性を比較・検討し発表する。

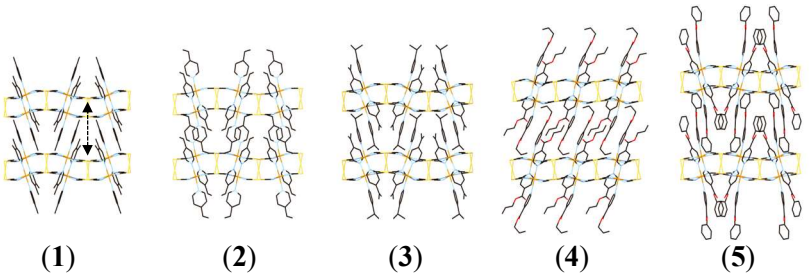

図１ (**1**)～(**5**)の結晶構造

© The Chemical Society of Japan