１次元、２次元、３次元構造を有する新規スピンクロスオーバー配位高分子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]）○森岡 真朗 [1]・小管 亮太 [2]・小曽根 崇 [1,2]
The synthesis, crystal structures, magnetic behavior of new 1D, 2D, 3D Hofmann-like spin crossover complexes $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ ([1]*Tokyo Denki University*, [2]*Graduate School of Tokyo Denki University*) ○Mao Morioka,[1] Ryota Kosuge,[2] Takashi Kosone,[1,2]

New 1-dimensional (1D), 2-dimensional (2D) and 3-dimensional (3D) spin crossover (SCO) coordination polymers $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ (L = 4-*tert*-Butylpyridine (**1**), 3,5-Dimethylpyridine (**2**) and 2-Ethoxypyrazine (**3**)) have been synthesized and characterized. We performed single crystal X-ray structure analysis. Magnetic measurements and differential scanning calorimetry (DSC) for **1**-**3** were also performed. In this presentation, we show the details of the synthesis, crystal structures and magnetic behavior.

Keywords : Hofmann-like coordination polymer, Spin crossover

【概要】ホフマン型配位高分子は八面体６配位の金属イオン (M^1) のエクアトリアル位を平面４配位もしくは直線２配位のシアノ金属錯イオン $[M^2(CN)_4]^{2-}$, $[M^2(CN)_2]^-$ が連結することでえられる２次元シート構造であり Fe(II) を用いたホフマン型配位高分子は構造を画一化した系統的な SCO 化合物開発に有用である。また３次元骨格構造をもつホフマン型配位高分子も同様に開発されており、選択する配位子によって次元性の制御も可能である。本発表では１次元、２次元、３次元構造の新規 SCO 配位高分子 $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$·G (L = 4-*tert*-Butylpyridine (**1**), 3,5-Dimethylpyridine (**2**) and 2-Ethoxypyrazine (**3**)) の合成と構造および SCO 挙動について報告する。

【実験・結果】$K[Au(CN)_2]$ と $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2$・$6H_2O$ を水に溶かす。各配位子をエタノールに溶かし先の溶液とガラス管内で接触させることで、**1**, **2**, **3** の単結晶を得た。X 線構造解析から、**1** は１次元直鎖上に連結した構造をとっており従来のホフマン型の設計とは異なっていた（図 1a）。**2** は従来の二次元層状構造をとり、層間の Au-Au 相互作用によって二枚組となっている（図 1b）。また、シートの層間にゲスト分子を含んでいる (G = 1/2L)。**3** は配位子が単座として機能しているが連結が折れ曲がっているため、全体として３次元構造をとっており、これも従来構造から外れている（図 1c）。これらの化合物について磁化率測定および示差走査熱量測定をおこないスピン転移を確認した。これらの構造と物性評価について発表する。

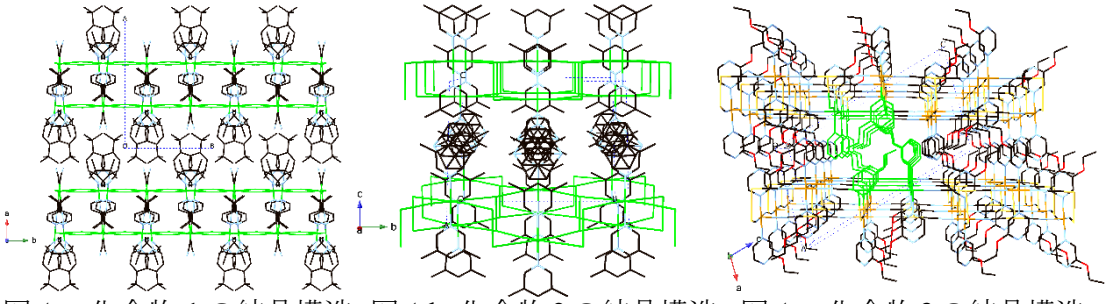

図１a 化合物 **1** の結晶構造　図１b 化合物 **2** の結晶構造　図１c 化合物 **3** の結晶構造

© The Chemical Society of Japan