

水素結合ネットワークを有した Co(II)金属錯体におけるスピントロソオーバー挙動の解明

(東理大理¹) ○金友 拓哉¹・倪 真¹・榎本 真哉¹

Study on a Spin-Crossover Behavior for a Cobalt(II) Complex with a Hydrogen-Bonded Network (¹Tokyo University of Science) ○Takuya Kanetomo,¹ Zhen Ni,¹ Masaya Enomoto¹

Hydrogen-bonded metal-organic frameworks (H-MOFs) are formed by a metal complex as a building block through the H-bond and have been applied to flexible porous molecular materials. In this study, we synthesized a terpyridine-based ligand, 5,5''-dicarboxy-2,2':6',2''-terpyridine (H₂5tpybCO₂) and a cobalt complex with two H5tpybCO₂ ligands, [Co^{II}(H5tpybCO₂)₂](H₂O)_{2.4}(DMF)_{1.2} (**1**·solv). Compound **1**·solv exhibited a 4-fold interpenetrating H-bonded diamond framework (Fig. 1a). The desolvated **1** showed a spin-crossover (SCO) behaviour with an asymmetric thermal hysteresis (Fig. 1b).

Keywords : Cobalt(II) complexes; Spin crossover; Hydrogen-bonded metal-organic frameworks

水素結合性金属有機構造体 (H-MOF) は金属錯体を構成単位として水素結合で連結した構造体であり、柔軟な分子性多孔質材料として近年研究が進められている。本研究では、2,2':6',2''-テルピリジンの5,5''位にカルボキシ基を導入した H₂5tpybCO₂ を配位子に H-MOF の開発を試みた。中心金属には Co²⁺ イオンを採用し、外場応答による可逆的なスピン状態の変化 (SCO 現象) を導入する。これにより、磁気スイッチング現象を伴う H-MOF の開発が期待できる。

新奇に合成した錯体 **1**·solv は、構造解析より、末端カルボキシ/カルボキシレート部位を介した分子間水素結合が存在する。これにより、錯体ユニットは4つの方向へ伸展したダイヤモンド格子を形成する (図 1a)。また、その格子は4重に相互貫入しており、1次元の空孔を与える。結晶溶媒はその空孔を占有しており、加熱による溶媒の脱離を熱分析から確認した。また、その脱離時に構造変化を示した。錯体 **1**·solv は室温以下で高スピン状態のみ示したが、脱溶媒後の **1** は 200–400 K の範囲で非対称な熱ヒステリシスループを伴う SCO 挙動を示した (図 1b)。

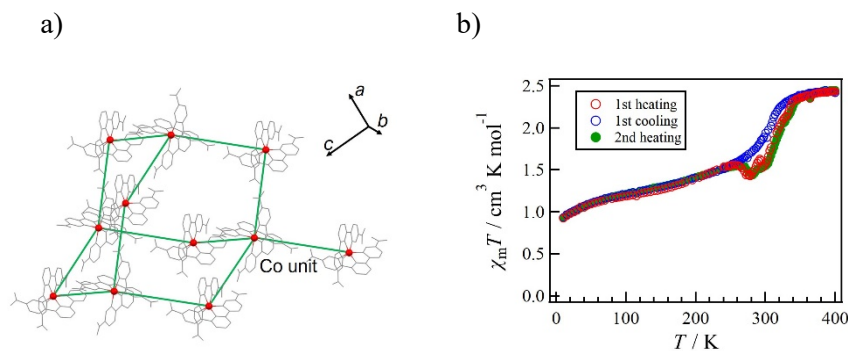


Fig. 1. (a) The H-bonded diamond framework of **1**. (b) $\chi_m T$ vs. T for the desolvated **1**.