

ジカルボン酸系有機リンカーが架橋する水素結合性コバルト(II)ー有機構造体の開拓

(東理大院理) ○岡野 朋博・金友 拓哉・榎本 真哉

Development of a hydrogen-bonding cobalt(II)-organic framework bridged by a dicarboxylic acid linker (*Tokyo University of Science*) ○Tomohiro Okano, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

Hydrogen-bonded metal-organic frameworks (H-MOFs) exhibit a flexible porous structure and a highly crystalline nature. Recently, we reported a novel cobalt(II) complex $[\text{Co}(\text{HL})_2] \cdot (\text{DMF})_{1.2}(\text{H}_2\text{O})_{2.4}$ (**1**·solv), where H_2L is 2,2':5',2''-terpyridine-5,5''-diyl bis(carboxylic acid).¹ Compound **1** had an H-bonded diamond framework. To control of the physical properties in the H-MOFs, we have focused on co-crystalline H-MOFs including the H-bond-active metal complex and organic linker units. In this study, a novel co-crystalline H-MOF $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{L})][\text{Co}(\text{HL})_2](\text{IPA})_3 \cdot (\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_{5.5}$ (**2**·solv) was synthesized, where IPA is isophthalic acid. There were direct H-bonds between the ligands with IPA and indirect H-bonds *via* H_2O . Thermal analysis and variable-temperature powder X-ray diffraction (VT-PXRD) measurement revealed that the desorption of solvent with increasing of temperature does not change the crystal structure. Magnetic measurement of both **2**·solv and the desolvated sample exhibited the spin transition (ST) behavior (Fig. 1). We will report on the crystalline-solvent-dependence of the ST behavior for **2**.

Keywords : cobalt(II) complexes; spin transition; hydrogen bonding

H-MOF は柔軟な多孔質構造および結晶性の高さが特徴である。これまでカルボキシ基を有するテルピリジン配位子 (H_2L) と Co^{2+} イオンから成る錯体 **1**·solv が H-MOF になることを報告した¹⁾。錯体 **1** は水素結合を介したダイヤモンド型骨格を持っている。加熱による溶媒脱離後、中心金属 Co^{2+} イオンは ST 挙動を示した。本研究では、物性制御を目的に、水素結合活性な有機化合物を架橋分子として内包する新奇 H-MOF の開発を行った。具体的には、イソフタル酸 (IPA) を含む共結晶 **2**·solv を合成した。構造解析より、配位子および IPA のカルボキシ基同士の直接的な水素結合および水分子を介した間接的な水素結合がそれぞれ見られた。熱分析と VT-PXRD 測定より、溶媒脱離は結晶性の低下を伴うものの構造は変化しないことがわかった。磁気測定より、**2**·solv は ST 挙動を示した。一方、**2** も ST 挙動を示唆する結果を与えたが、その変化は緩やかであった(Fig. 1)。本発表では結晶溶媒の吸脱着に伴う磁気挙動について報告する。

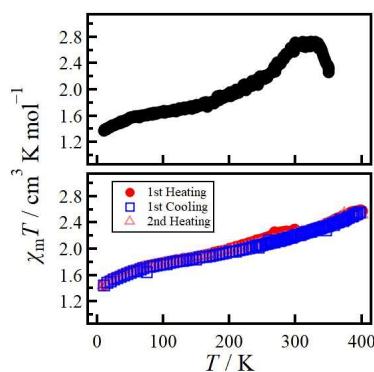


Fig. 1. $\chi_m T$ vs. T plots for (top) **2**·solv and (bottom) the desolvated **2**.

1) Kanetomo, T. et al., *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 5034.