イソフタル酸誘導体をリンカーとする水素結合性コバルト(II)-有機 構造体の探索

(東理大) ○髙橋 瑛実・金友 拓哉・榎本 真哉

Exploration of Hydrogen-Bonded Cobalt(II)-Organic Structures Using Isophthalic Acid Derivatives as Linkers (*Tokyo University of Science*) ©Emi Takahashi, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

H-bonded metal-organic frameworks (H-MOFs) are self-assembled metal complexes having flexible porous structures. Previously, we reported the H-MOF [Co^{II}(HL)₂](DMF)_{1.2}(H₂O)_{2.4} (1·solv; Fig. 1), where H₂L is 2,2':6',2"-terpyridine-5,5"-diyl dicarboxylic acid¹. In 1·solv, H-bonding forms a diamond-like framework with solvent molecules occupying the void spaces. Notably, 1 exhibits solvent-dependent magnetic properties of the Co centers. In this study, we aimed to develop novel H-MOFs using H-bond active organic compounds as linkers. Specifically, the Na salts of isophthalic acid (IPA) and 4-t-butylisophthalic acid were employed as linkers. Complexation of 1 with these linkers resulted in two novel MOFs in which carboxy groups coordinated to Na ions. Although the linkers were not incorporated into the MOFs, their crystal structures depends on the linker structures and/or the reaction solvents used. In this presentation, the structures and magnetic properties of these MOFs will be discussed.

Keywords: Molecular Magnetism; Hydrogen bond; Spin transition; Metal complex

水素結合性金属-有機構造体 (H-MOF) は、水素結合による柔軟な多孔質構造を持つ自己集積金属錯体である。これまで配位子 (H_2L) と Co^{2+} イオンの錯形成より得られる $1\cdot solv$ (Fig. 1) がダイヤモンド骨格のH-MOF になることを報告している $1\cdot solv$ 空孔に存在する溶媒分子の脱吸着により、Co 中心由来のスピン転移挙動が観測される。本研究では、水素結合活性な有機物をリンカーとして採用し、新奇な $1\cdot solv$ の開発を

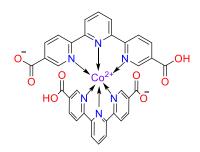


Fig. 1 Complex 1 solv.

試みた。具体的には、イソフタル酸 (IPA) と 4 位に t-ブチル基を導入した誘導体のそれぞれの Na 塩をリンカーとして採用した。錯体 1 の合成にこれらの Na 塩を加えて錯形成反応を行ったところ、カルボキシ基が Na イオンに配位した MOF がそれぞれ生成された。残念ながら、リンカー分子は内包されなかった一方、リンカー分子の構造や溶媒の選択によって得られる MOF の結晶構造が異なることが明らかになった。本発表では、得られた 2 種類の新奇 MOF の構造及びそれらの磁気挙動について報告する。

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