

2P-095

五配位 Ni(II) -N₃S₂ 錯体の理論研究: スピン状態と結晶構造の関連

京大・福井謙一研究セ¹ 塚本 晋也¹, 榊 茂好¹

A Theoretical study of Spin Cross Over (SCO) of Ni(II)-N₃S₂ Complex in solid state (Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University¹) Shinya Tsukamoto¹, Shigeyoshi Sakaki¹

【背景及び目的】遷移金属錯体の結晶中でのスピncrossオーバー (SCO) 現象は、分子素子等への応用が期待される。近年、五配位Ni(II)錯体Tp^{Ph,Me}Ni(S₂CNMe₂)**1** [Tp^{Ph,Me}=hydrotris(3-phenyl-5methyl-1-pyrazolyl)borate] が、結晶中で二つの独立な構造Ni1, Ni2 を持ち (Scheme 1, Fig.1)、Ni2 のみ温度によりSCOを起こすことがX線構造から示唆された[1]。本研究では、Ni1 とNi2 の違いを電子状態計算から議論し、分子性結晶中のスピncrossオーバー現象を検討した。

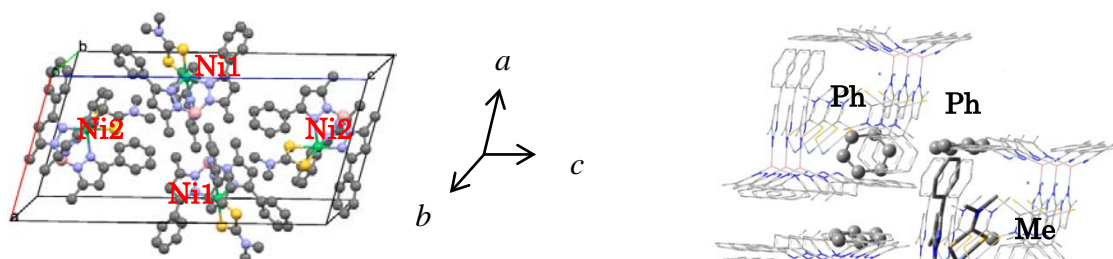
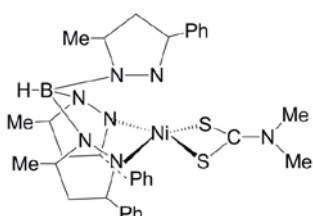
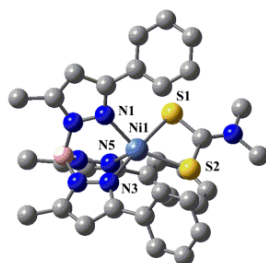


Fig. 1 X-ray structure of Tp^{Ph,Me}Ni(S₂CNMe₂) in 123 K



Scheme 1. Tp^{Ph,Me}Ni(S₂CNMe₂)



Scheme 2. Monomer with substituent

【計算方法】二種類の基底関数(BS-I, BS-II)を用いた。BS-I では Ni の内殻電子を Stuttgart ECP で置き換え 2f分極関数を加えたものを用い、C, H, N, B, S には 6-31G(d)を用いた。BS-II では Ni には BS-I と同じ基底関数と ECP を、それ以外の原子には cc-pVDZ を用いた。構造最適化は B3PW91/BSI で、相対エネルギーは B3LYP*/BS-II で計算した。

【結果と考察】 **1** の最適化構造とX線構造を比較するとNi1 は低温、高温双方共tripletの最適化構造に近く、Ni2 は低温でsingletに、高温でtripletの構造に近いことが示された (Table1)。配位子のPhおよびMeをHで置き換えたモデル錯体で電子状態計算を行うと、singletではd_{z²}がHOMO、d_{xy}がLUMOであるが、tripletでは双方がSOMOとなっていることが示された。この結果、tripletではNi-N_{eq}, Ni-S結合が長く、Ni-N_{ax}結合が短くなる (Fig. 2)。逆にsingletではd_{z²}が二重占有になるため、Ni-N_{ax}結合が長くなる。**1** の最適化構造及びモデル錯体でのsinglet, tripletの構造変化から、Ni1 は低温から高温まで

tripletを取り、Ni2は低温ではsingletを、高温ではtripletを取ることが示唆された。しかしNi2はX線構造と単量体の最適化構造との一致が悪い。そこで a, b 軸方向の周囲の隣接置換基の一部を取り入れて構造最適化を行ったところ(Scheme 2)、Ni2のNi-N1距離が改善され、実験結果と近い構造が得られた(Table 1)。次にモデル錯体と二量体のX線構造についてsingletとtripletの相対安定性を検討した。モデル錯体のPESではtripletのminimumがsingletのminimumより安定である(Fig. 3A)。このPESはNi1が低温高温双方でtripletをとる実験事実と一致している。しかし、モデル錯体のPESはNi2が低温でsingletが安定であるという実験事実と一致しない。そこで二量体のX線構造からPESを計算すると、Ni2は低温でsingletがtripletより安定となっている(Fig. 3B)。この結果から、結晶の影響でNi2のsinglet, tripletの相対安定性が逆転し、Ni2が低温でsingletを取ることになると示唆される。 c 軸方向の結晶効果を考慮した結果は近日発表する。

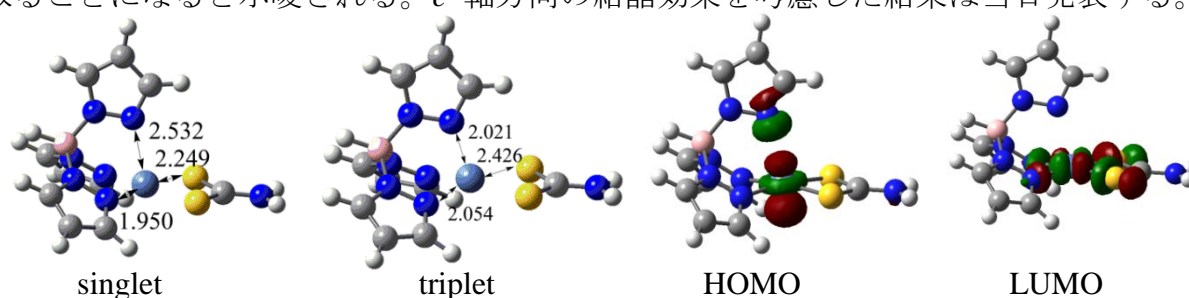


Fig. 2 Geometry and frontier orbitals of model complex $[\text{Tp}^{\text{H,H}}\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNH}_2)]$

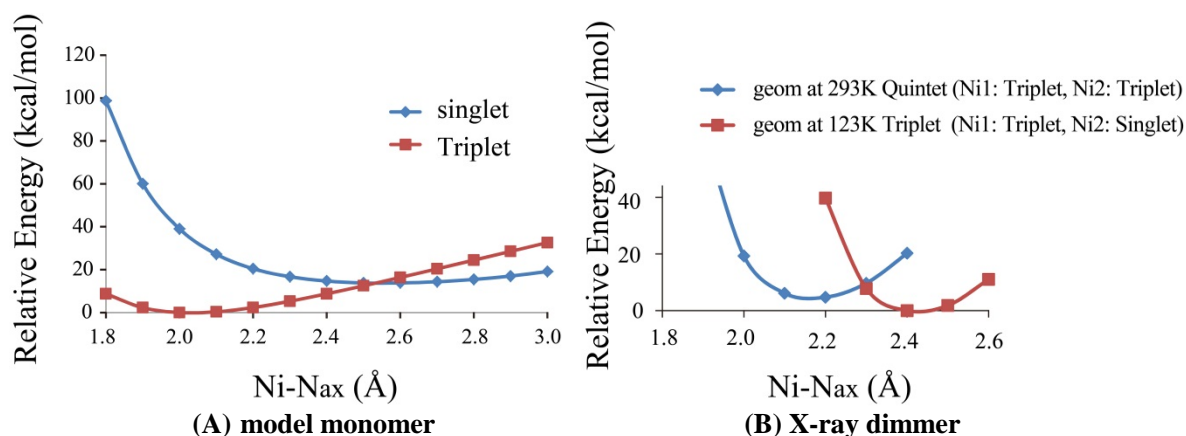


Fig. 3 PES of model complex and dimer along Ni-N_{ax}

Table 1. Optimized geometrical parameters^a

T (K)	expl.				calcd.	
	Ni1		Ni2		monomer	
	123 K	293 K	123 K	293 K	singlet	triplet
Ni-N1 (Å)	2.038	2.048	2.401	2.149	2.927 (2.478)	2.069 (2.027)
Ni-N3 (Å)	2.111	2.111	2.003	2.083	1.929 (1.945)	2.128 (2.123)
Ni-N5 (Å)	2.048	2.058	1.972	2.046	1.913 (1.934)	2.063 (2.074)
Ni-S2 (Å)	2.342	2.344	2.257	2.323	2.219 (2.234)	2.379 (2.379)
Ni-S1 (Å)	2.401	2.393	2.272	2.361	2.227 (2.249)	2.436 (2.448)

^aIn parentheses are optimized parameters of monomer with substituent in 123K

[文献] [1] Huaibo et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 5644 (2011).