

複合機能性鉄(III)スピנקロスオーバー錯体へのハロゲン置換効果

(神戸大院理、神戸大研究基盤セ、神戸大分子フォト)

○袋井克平、高橋一志、櫻井敬博、太田仁

Halogen Substituent Effect on Multifunctional Fe(III) Spin Crossover Complexes

(Grad. Sch. Sci., Kobe Univ., CSREA, Kobe Univ., MPRC, Kobe Univ.)

○Kappei Fukuroi, Kazuyuki Takahashi, Takahiro Sakurai, Hitoshi Ohta

【序論】 これまでヨウ素置換した Fe(III)スピנקロスオーバー (SCO) 錯体と金属ジチオレン錯体を組み合わせたハロゲン結合を持つ SCO 磁性体、SCO 伝導体を報告してきた [1]。SCO 磁性体では、ハロゲン結合と π - π 相互作用の競合に由来する SCO とスピンスングレット形成が協同的に起こり、SCO 伝導体では、ハロゲン結合と Ni-Ni 間の金属結合形成の競合に由来する特異な構造転移が起こることを明らかにしてきた。本研究では、SCO 磁性体の構造と物性に与えるハロゲン置換効果を検討するため、ハロゲン置換した鉄(III)カチオン $[\text{Fe}(\text{Xqsal})_2]^+$ と機能性アニオン $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (Hqsal = *N*-(8-quinolyl)-salicylalimine, dmit = 4,5-dithiolato-1,3-dithiole-2-thione) からなる錯体 (Fig. 1) を合成した。臭素置換体において π - π 相互作用とハロゲン結合の競合によるものと考えられる 2 種類の多形 (**1-Br**, **2-Br**) を与えることが明らかとなった。これらの錯体の構造と物性を他のハロゲン置換体と併せて報告する。

【実験】 対応するハロゲン置換配位子からなる鉄(III)錯体と (TBA)[Ni(dmit)₂] (TBA = tetrabutylammonium) のアセトニトリル溶液を混合し、複分解反応で錯体 **1-F**, **1-Cl**, **1-Br**, **2-Br** を合成した。Bruker APEXII Ultra を用いて単結晶 X 線構造解析を行い、磁化測定は Quantum Design MPMS-XL を用い、0.5 T で、2–300 K の温度範囲で測定した。

【結果と考察】 原料錯体の複分解反応により錯体 **1-F**, **1-Cl**, **1-Br**, **2-Br** の結晶を合成した。錯体 **1-F** と **1-Cl** の結晶は黒色菱形状結晶であり、臭素置換体のみ黒色菱形状結晶 (**1-Br**) と、黒色プレート状結晶 (**2-Br**) が得られた。得られた結晶に関して室温で単結晶 X 線構造解析を行った結果、**1-F**, **1-Cl**, **1-Br** は既知の無

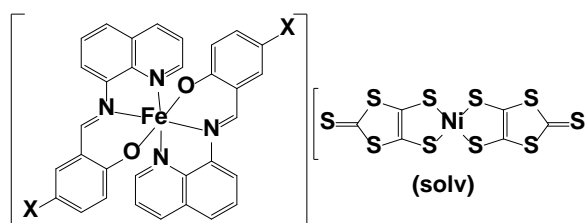


Fig. 1. $[\text{Fe}(\text{Xqsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{solv}$ の分子構造

1-H: X = H, solv = 2CH₃CN

1-F: X = F, solv = 2CH₃CN

1-Cl: X = Cl, solv = 2CH₃CN

1-Br: X = Br, solv = 2CH₃CN

2-Br: X = Br, solv = CH₃CN·H₂O

2-I: X = I, solv = CH₃CN·H₂O

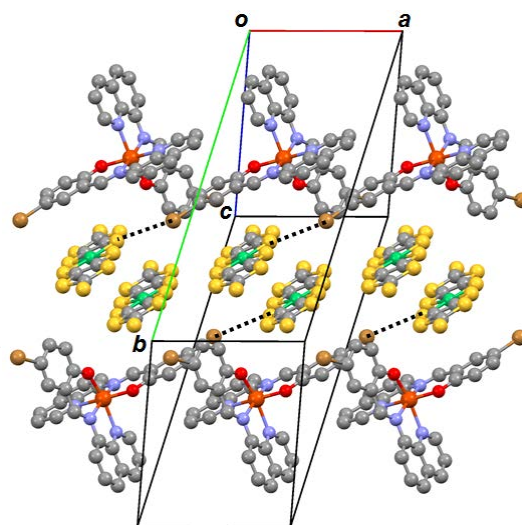


Fig. 2. 室温での **2-Br** の結晶構造

置換錯体の **1-H** [2]と同形であり、組成は $[\text{Fe}(\text{Xqsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ であった。**1-F**、**1-Cl**、**1-Br**の鉄周りの配位結合長から、**1-F**の鉄(III)錯イオンは室温で高スピン状態 (HS)であり、**1-Cl**と**1-Br**の鉄(III)錯イオンはHSと低スピン状態 (LS)の間であることが示唆された。**1-F**から**1-Br**の隣接する鉄錯カチオン間の面間隔は3.48–3.50 Åであり、 π - π 相互作用は存在しているが、カチオン-アニオン間のハロゲン結合は確認されなかった。一方、**2-Br**はハロゲン結合を有する既知のヨード置換錯体**2-I** [1]と同形であり、組成は $[\text{Fe}(\text{Brqsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ であった (Fig. 2)。鉄周りの配位結合長から、鉄(III)錯イオンはHSであることが示唆された。鉄錯カチオン間の面間隔(3.43 Å)から π - π 相互作用が存在し、カチオンのBrとアニオンのSの原子間距離が3.58 Å ($d_{\text{vdw}}(\text{Br-S}) = 3.65$ Å)であるためハロゲン結合を有することが分かった。ハロゲン結合の強さはハロゲン原子の分極率の大きさに依存することが知られている。従って、臭素置換体のみ2種類の多形を与える要因は、 π - π 相互作用とハロゲン結合の競合によるものと考えられる。

1-F、**1-Cl**、**1-Br**、**2-Br**の磁化率の温度依存性を測定したところ (Fig. 3)、**1-Cl**と**1-Br**は緩やかなSCOを、**1-F**は大きな温度ヒステリシスを伴うSCOを示唆する $\chi_M T$ の値の変化を示した。**1-F**の昇温過程における100 K付近の磁化率の減少は、降温過程でトラップされた一部のHSが、温度上昇に伴い緩和することが原因だと考えられる。**2-Br**は180–230 Kにかけて $\chi_M T$ の値がなだらかに約 $0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 減少していた。

1-F、**1-Cl**、**1-Br**、**2-Br**の磁化率の減少の要因を調べるために、温度可変単結晶X線構造解析を行った。**1-F**、**1-Cl**、**1-Br**の鉄周りの結合長の変化から低温相でいずれの鉄(III)イオンもLSでありSCOが起きていることが示唆された。このSCO転移前後で**1-F**のみ $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の二量体の重なり方が大きく変化していることが分かった (Fig. 4a)。従って、**1-F**の大きな温度ヒステリシスの発現は、**1-H**と同様に $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の構造変化によるものと考えられる。一方、**2-Br**は90 Kでも鉄周りの結合長に変化がなくHS状態であるが、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の二量体の重なり方が変化し、トラスファー積分の値(296 K: 20.0 meV、130 K: 79.3 meV)も大きく変化していることが分かった (Fig. 4b)。この $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の重なりの変化は**2-I**とよく似た挙動を示していることから、**2-Br**における磁化率の減少が $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ のスピンスングレット形成によるものであることが示唆された [1, 3]。

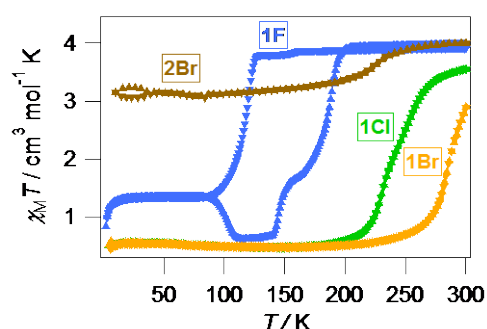


Fig. 3. **1-F**、**1-Cl**、**1-Br**、**2-Br**の $\chi_M T$ の温度依存性

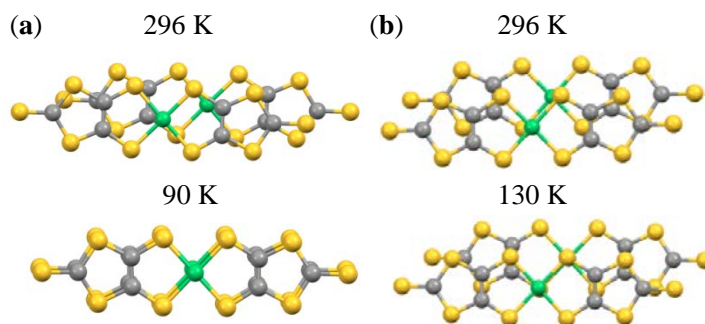


Fig. 4. (a) **1-F**、(b) **2-Br**における $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の重なりの変化

[1] K. Fukuroi, K. Takahashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1983 (2014); 袋井他、第7回分子科学討論会 3C14; 袋井他、日本化学会第94春季年会 1D3-46

[2] K. Takahashi *et al.*, *Chem. Lett.*, **34**, 1240 (2005) and *Polyhedron*, **28**, 1776 (2009).

[3] T. Akutagawa *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 3 (2002).