

ニッケル(II)-キノノイド錯体のスピン転移を伴う ベイポクロミズムの理論研究：結晶中の分子選択性

¹京大福井謙一研セ, ²北大院理

○中垣雅之¹, 青野信治¹, 吉田将己², 小林厚志², 加藤昌子², 榊茂好¹

Theoretical study of vapochromism and spin transition of Nickel(II)-quinonoid complex: Selectivity of molecule in crystal

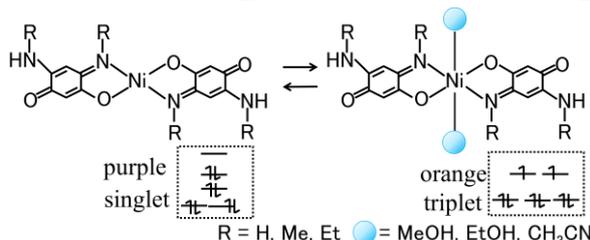
○Masayuki Nakagaki¹, Naoki Nakatani², Shigeyoshi Sakaki¹

¹ *Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan*

² *Faculty of Science, Hokkaido University, Japan*

【Abstract】 Nickel(II) complex with methylamino quinonoid ($[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{Me}})_2]$) induces color change by methanol coordination in crystal, which comes from spin transition from singlet to triplet. This spin transition does not occur by other volatile organic compounds (VOCs). The similar ethylamino quinonoid analogue ($[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{Et}})_2]$) cannot induce it. DFT optimization provided different coordination structure for these two Ni complexes in crystal: methanol coordinates to Ni atom and makes hydrogen bond with quinonoid ligand of neighboring Ni complex in $[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{Me}})_2]$ crystal but only hydrogen bond is formed in $[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{Et}})_2]$. CASPT2 calculation reproduced absorption peak of square planar Ni complex in CH_2Cl_2 solution and blue shift of visible region absorption by methanol coordination in crystal.

【序】近年、加藤らのグループによりキノノイドを配位子として持つ Ni 錯体にメタノール分子が吸着することで結晶が変色するベイポクロミズム現象が報告された (Scheme 1) [1]。これはメタノール分子が配位することにより Ni 原子が 1 重項から 3 重項へスピン転移を起こすためであり、磁性化学の点からも興味深い。このスピン転移はメチルアミノ基(NHR; R=Me)をもつキノノイド錯体で起こるが、エチルアミノ基(R=Et)をもつ錯体では観測されない。また、メタノール以外の揮発性分子(VOC)ではスピン転移は起こらない。本研究では結晶効果を取り込んだ電子状態計算により、ベイポクロミズムを誘起する因子について検討を行い、吸収スペクトル及びその変化について定量的な再現を試みた。



Scheme 1

【計算方法】側鎖の異なるアミノ基を持つ3つのキノノイドの Ni 錯体に関して、キノノイド配位子のみの場合と VOC 2 分子が配位した場合について結晶構造及び分子構造の最適化を行った。結晶構造の最適化は平面波基底と PBE-D3 汎関数を用いた密度汎関数法で行った。気相及び QM/MM 法を用いた結晶中の Ni 錯体の構造最適化には B3LYP*-D3 汎関数を用いた。励起エネルギーの計算には CASPT2 法を用いた。活性軌道には σ 型の 2 電子占有軌道である $d_{x^2-y^2}$ 軌道を除く Ni 原子の 4 つの d 軌道と 10 個の π 軌道を用いた(18 電子 14 軌道)。Ni 原子の内殻電子は Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP で置き換え、原子価軌道には triple zeta 基底関数を用いた。その他の原子には cc-pVDZ を用いた。

【結果・考察】孤立系の計算では、アミノ基の違いに関わらず Ni 原子とメタノール及びエタノール 1 分子あたりの結合エネルギーは 12.4-14.0 kcal/mol であり大きな違いは見られなかった。一方、結晶中においては構造や結合エネルギーに顕著な違いが

見られた。メチルアミノ基とメタノールの組み合わせでは、Ni 原子は孤立系と同様の 6 配位構造をとる。このメタノール分子は同時に隣接する錯体のキノノイド配位子と水素結合を形成する(Figure 1a)。エタノール分子では配位子との水素結合は形成されるが、Ni-O の距離は 2.73Å と非常に長く(Figure 1b)、結合エネルギーは 3.0 kcal/mol と弱く、Ni のスピン状態は 1 重項のままである。この結果は、エタノールではベイポクロミズム現象が観測されなかった実験結果と一致する。エチルアミノ基錯体では、メタノールが Ni に配位した構造と配位子と水素結合を形成した構造の 2 つが得られたが、後者の方がより安定であった(Figure 1c)。R=Et 錯体では VOC を含まない結晶において隣接錯体間の配位子-配位子間の分子間相互作用が大きく、Ni 原子への配位による構造変化はその相互作用を減少させてしまうため不利になると考えられる。

吸収波長に関して平面 4 配位錯体及び配位子自身のジクロメタン溶液中での吸収スペクトルが報告されている[2]。DFT 法では用いる汎関数によって結果が大きく異なる。励起エネルギーについては BLYP 等の Pure functional は過小評価する傾向が見られるが、実験値に比較的近い。配位子と Ni 錯体の励起エネルギーの差は Hybrid functional がよい結果を与えた(Table 1)。CASPT2 法は、配位子と Ni 錯体共に 0.15eV 以内の誤差で励起エネルギーを再現した。結晶中の励起エネルギーはメタノール配位により 2.56 eV から 2.66 eV へと短波長側にシフトした。これは結晶の色から予想されるシフトの方向と一致する。結晶効果は 4 配位錯体(0.02 eV)よりも 6 配位錯体で大きい(0.11 eV)。6 配位錯体では隣接する Ni 錯体に配位するメタノールが配位子と水素結合するためと考えられる。

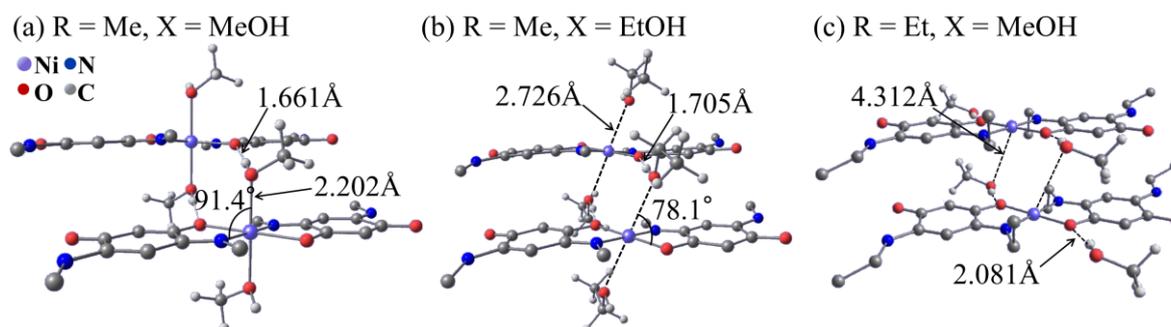


Figure 1 . Optimized structure in crystal calculated by QM/MM method.[3]

Table 1. Excitation energies (eV) to the lowest excited state with large oscillator strength^{a)} calculated by DFT method with various functionals and CASPT2 method.

	H_2L^{Me}		$[Ni(HL^H)_2]$			$[Ni(HL^H)_2] \cdot (2MeOH)$		
	gas	solution	gas	solution	crystal	gas	solution	crystal
B3LYP	4.037	3.811	2.896	2.802	2.833	3.425	3.350	3.379
BLYP	3.716	3.470	2.017	1.937		2.445	2.383	
LC-BLYP	4.620	4.432	4.159	3.990		4.511	4.325	
M06	4.120	3.908	3.097	3.032		3.674	3.584	
M06L	3.959	3.704	2.191	2.100		2.697	2.651	
CASPT2	3.325	3.637	2.535	2.516	2.556	2.553	2.450	2.662
exp. ^[2]		3.54		2.38				

a) $f > 0.1$ for DFT and $f > 0.01$ for CASPT2

【参考文献】 [1] P. Kar *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 2345–2349.

[2] P. Braunstein *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12246–12256.

[3] S. Aono and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 544, 77–82.