

アニオン性スピנקロスオーバー鉄(III)錯体の分子間相互作用と転移挙動の相関

(神戸大院理¹・神戸大研究基盤セ²・神戸大分子フォト³) ○広田 舞¹・櫻井 敬博²・太田 仁³・高橋 一志¹

The correlation between intermolecular interactions and transition behaviors in anionic spin crossover iron(III) complexes (¹*Graduate School of Science, Kobe University*, ²*Research Facility Center for Science and Technology, Kobe University*, ³*Molecular Photoscience Research Center, Kobe University*) ○Mai Hirota¹, Takahiro Sakurai², Hitoshi Ohta³, Kazuyuki Takahashi¹

We reported that anionic iron(III) complexes with halogen-substituted ligands **1-F**, **1-Cl**, and **1-Br** exhibit spin crossover (SCO)¹. In this study, we report the crystal structures and properties of a new polymorph β -**1-Br** and an iodine-substituted complex **1-I**. Crystal structure analysis and magnetic susceptibility measurements revealed that β -**1-Br** is isostructural to **1-F** and **1-Cl** and exhibits SCO with rotational motion of cations and ligands. On the other hand, **1-I** showed an incomplete SCO. The topological analysis of electron density distributions revealed the presence of X $\cdots$ X halogen bonds, C-H $\cdots$ X, C-H $\cdots$ N, C-H $\cdots$ O hydrogen bonds, and C-H $\cdots$ π interactions, which are suggested to be responsible for the cooperative SCO transition in β -**1-Br**².

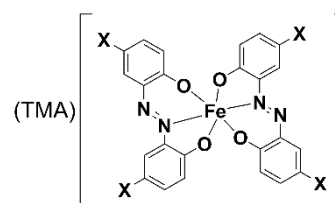
Keywords : spin crossover, iron(III) complex, anionic complex, intermolecular interaction, cooperativity

ハロゲン置換配位子からなるアニオン性鉄(III)錯体 **1-F**, **1-Cl**, **1-Br** (Fig. 1) がスピנקロスオーバー(SCO)を示すことを昨年報告した¹⁾。今回、その多形 β -**1-Br**とヨード置換体 **1-I** を新規に合成し、それらの結晶構造解析と性質について調べたので報告する。

結晶構造解析と磁化測定から、 β -**1-Br** は **1-F** と **1-Cl** と同形であり、カチオンと配位子の回転運動を伴う協同的 SCO を示すことがわかった。このアニオン性 SCO 錯体誘導体として初めての例である。一方、**1-I** は不完全な SCO を示すことがわかった。すべての錯体において、クーロン斥力があるにもかかわらず、錯アニオン間に短い分子間接触が見られた。分子軌道法により得られた電子密度分布解析から X $\cdots$ X ハロゲン結合、C-H $\cdots$ X、C-H $\cdots$ N、C-H $\cdots$ O 水素結合、C-H $\cdots$ π 相互作用の存在が明らかになり、これらが β -**1-Br** の協同的 SCO 転移を引き起こしているものと考えられる²⁾。

1) 広田ら、日本化学会第 104 春季年会、A1441-3pm-04

2) M. Hitrota *et al.*, *Molecules*, **2024**, 29, 5473.



1-F : X = F **1-Cl** : X = Cl

1-Br : X = Br **1-I** : X = I

Fig. 1 錯体の分子構造

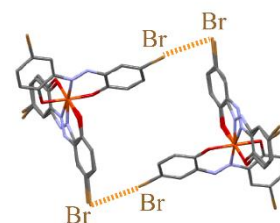


Fig. 2 **1-Br** のハロゲン相互作用