

[Ni(cyclam)]I₂ 錯体における逆スピントスオーバー現象の検証

遷移金属錯体の電子配置、特にスピン状態が外部因子により変化する現象は、スピントスオーバー (SCO) と呼ばれており、その双安定や色の変化を利用したスイッチング素子やディスプレイ素子などへの期待から、発見から 80 年以上経った現在においても精力的に研究されています。一般に SCO を示す金属錯体は、低温で低スピン状態、高温で高スピン状態をとります。これは、低温ではエネルギーの低い低スピン状態が安定となる一方、高温ではエントロピーが支配的となって、スピン多重度が大きく、金属-配位子結合距離の長い(結合が柔らかい)高スピン状態が安定となるためです。また、ごく一部の金属錯体において、温度変化にともなう構造変化をうまく利用することで、低温で高スピン状態、高温で低スピン状態をとるような“逆 SCO 現象”を誘起できることが明らかにされています (S. Hayami *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **5–6**, 683 (2013))。

2003 年、山内らは [Ni(cyclam)]I₂ 錯体 (**1**) の磁気測定を行い、50 K 付近を境に低温で常磁性、高温で反磁性をとるような逆 SCO 挙動を観測しました (J. Yamauchi *et al.*, *Chem. Lett.* **32**, 368 (2003))。錯体 **1** の Ni^{II} イオンは 3d⁸ 電子配置をもち、cyclam の N 原子からの強い平面四配位と、軸方向の 2 つの I からの弱い軸配位により、I-Ni-I 方向に伸長した八面体 6 配位構造をとります。したがって配位子場分裂の様式は、八面体型から平面四角形型に近づき、d_{x²-y²} 軌道の大きな不安定化により低スピン状態 ($S = 0$) が安定となっています。そこで山内らは、冷却にともなう収縮によって I イオンが Ni^{II} に接近すると、Ni^{II} 周りの配位環境は八面体型に近くなり、d_{x²-y²} 軌道と d_{z²} 軌道のエネルギー差が小さくなるため、 $S = 1$ の高スピン状態をとると説明しました (Fig. 1)。しかし意外なことに、**1** の結晶構造についての詳細な検討は行われてきませんでした。

そこで本研究では、錯体 **1** における逆 SCO 現象について知見を得るため、結晶構造の決定と磁性の再検討を行いました。まず、先行研究に従い、NiI₂ と cyclam の混合溶液を加熱後に冷却することで微結晶サンプル (**1a**) を合成したところ、Fig. 2a に示すような粉末 X 線回折パターンを得ました。単結晶 X 線構造解析が可能な程度の大きさの **1a** 結晶は、CHCl₃/Et₂O を用いた溶液拡散法によって得ることができました。また、網羅的な結晶化条件の探索過程において、MeOH/Et₂O を用いた結晶化により、構造の異なるサンプル (**1b**) を得ることに成功しました。

Fig. 2b に本研究で得られたサンプルの結晶構造を示します。**1a** の場合、[Ni(cyclam)]²⁺ を I イオンが架橋することで、ジグザグな一次元鎖構造を形成していることがわかりました。鎖内では、長い Ni-I 結合 (3.572 Å) と短い Ni-I 結合 (3.275 Å) が交互に配列しており、余った I はカウンターイオンとして無配位のまま存在しています。一方 **1b** は、[Ni(cyclam)]²⁺ に 2 つの等価な I が軸配位した構造を有しており (Ni-I 結合距離: 3.311 Å)、分子性の結晶であることがわかります。なお、**1a**、**1b** の両者とも、元素分析および結晶構造解析より、結晶溶媒が存在していないことを確認しています。

Fig. 3 に本研究で得られた **1a** および **1b** の磁化率と、先行研究で報告された磁化率を比較して示します。両サンプルともに先行研究の結果と異なり、低温での磁気モーメントの増大は見られず、その値も高スピン状態のスピンオンリー値 (~2.8 μ_B) に比べて顕著に小さいものとなりました。**1a** では Ni^{II} イオン間に架橋配位子 I が存在しているため、超交換相互作用が期待されますが、低温では非磁性種の低スピンが支配的になることもあって、Ni^{II} 間相互作用の兆候は見られませんでした。また、**1b** では高温側で有効磁子数が増大しており、これは通常の SCO の存在を示唆しています。

以上, 本研究では, $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{I}_2]$ 錯体の結晶構造と磁気特性の関係について詳細な検討を行い, **1a**, **1b**ともに逆SCO現象を示さないことを明らかにしました. 山内らの実験において逆SCO現象が見られた原因としては, 気体酸素などの磁性不純物の混入や, 未知の結晶多形の混入などが考えられます. 実際に, 今回用いた合成法において, 錯体溶液の冷却速度を遅くすることで**1b**結晶が生ずることを確認しており, 文献のみでは見えてこない微妙な合成手順の違いによって, 未知の結晶多形が生じた可能性も否定できないところです.

(鐘ヶ江佑紀, 堀井洋司, 中野元裕)

発表

鐘ヶ江佑紀, 堀井洋司, 高橋仁徳, 中野元裕, 錯体化学会第 67 回討論会(札幌), 3PB-007 (2017).

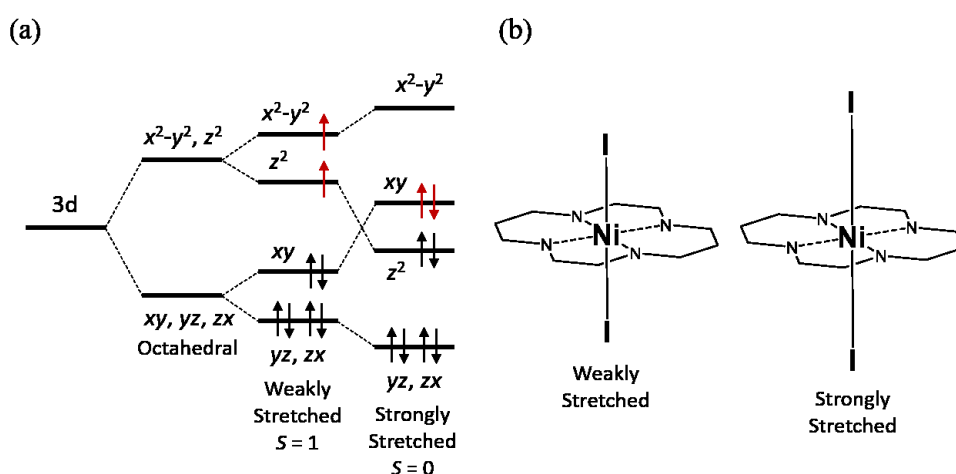


Fig. 1. (a) Energy level scheme for hexa-coordinated Ni^{II} complex affected by weak and strong tetragonal distortion. (b) Coordination structures of weakly- and strongly-stretched $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{I}_2]$ complex (C. J. Ballhausen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 538 (1959)).

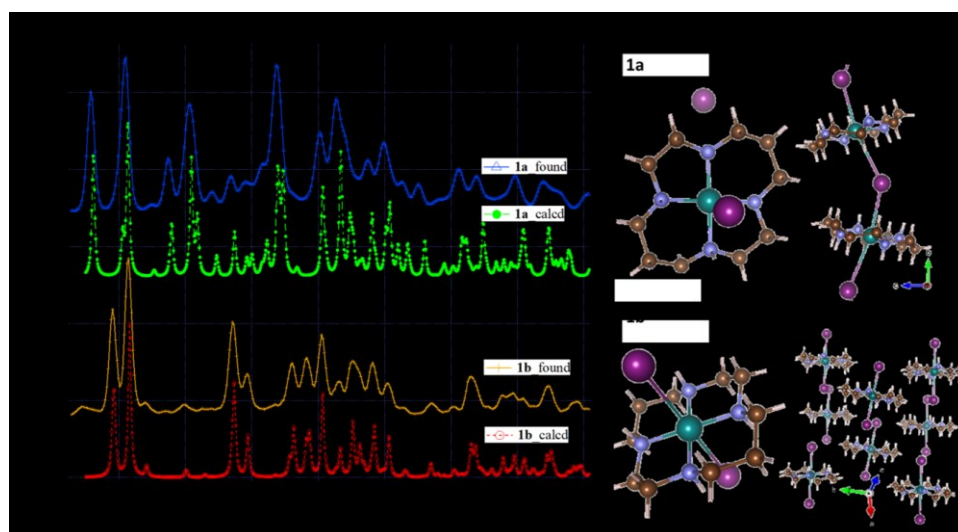


Fig. 2. (a) Powder X-ray diffraction patterns of **1a** and **1b** at room temperature. (b) Crystal structures of **1a** and **1b**.

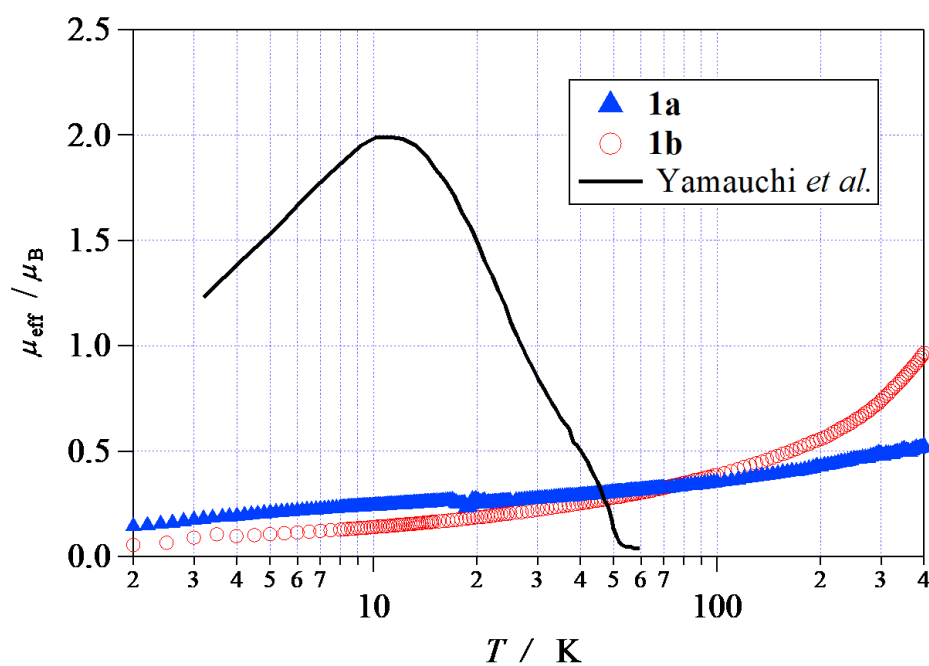


Fig. 3. Temperature dependence of effective magnetic moment for **1a** and **1b**. Solid curve represents the data reported by Yamauchi (J. Yamauchi *et al.*, *Chem. Lett.*, **32**, 368 (2003)).