

Ni(cyclam)I₂ 錯体における結晶構造と スピנקロスオーバー挙動の相関

スピנקロスオーバー(以下 SCO)は、遷移金属錯体の電子配置が外部環境により低スピンおよび高スピン電子配置の間を往き来する現象です. 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.

2003 年、山内らは Ni(cyclam)I₂ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) 錯体 (**1**) の磁気測定を行い、50 K 付近を境に低温で常磁性、高温で反磁性となるような逆 SCO 挙動を報告しました (J. Yamauchi *et al.*, *Chem. Lett.* **32**, 368 (2003)). 彼らの錯体 **1** では Ni^{II} イオンが 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六配位構造をとるものと推測されていました. 昨年度の本レポートでは、この Ni(cyclam)I₂ 錯体の磁性を追試した結果、逆 SCO 現象が観測されず通常型の SCO が示唆されたこと、また 2 種類の結晶多形が見いだされたことを報告しています(本レポート 2017 年、研究報告 10). 本記事では、引きつづきこの錯体の複数温度での結晶構造と、磁化率測定から算出した熱力学パラメーターを中心に報告します.

錯体 **1** の結晶多形である **1a**, **1b** それぞれの結晶構造を Fig. 1 に、それぞれの多形における Ni-I 結合距離と Ni-N 結合距離の温度変化を Fig. 2 に示します. 顕著な SCO を示さない **1b** の場合、温度上昇に伴って Ni-I 結合が長くなり、Ni-N 結合は心もち短くなっていることがわかります. 一方、SCO の見られる **1a** では、Ni-I 結合は 300 K までは同様に伸長しますが、390 K では短縮に転じ、Ni-N 結合は逆に 390 K で大きく伸長しています. これは、低スピン電子配置 (t_{2g})⁶(d_{z²})²(d_{x²-y²})⁰ から高スピン電子配置 (t_{2g})⁶(d_{z²})¹(d_{x²-y²})¹ への熱励起に伴って、Ni-I 結合上に節面をもつ反結合性の d_{z²} 軌道に収容されていた電子が減る代わりに、Ni-N 結合上に節面をもつ反結合性の d_{x²-y²} 軌道に電子が増えるためです. 等方的な分子体積の膨張・収縮(呼吸モード)が SCO とカップルしている Fe^{II}SCO 錯体とは異なって、このような異方的な分子変形を伴うのは Ni^{II}SCO 系でそもそも予測されていた挙動ではありますが、この Ni(cyclam)I₂ 錯体の分子結晶のように実験的に確認された例は多くありません.

続いて、両結晶多形の磁化率の温度依存性を Fig. 3 に示します. この結果の解析にあたっては、スピン平衡の van't Hoff の式を仮定してフィッティングを行い、SCO の熱力学量 $\Delta_{\text{HS-LS}}H$, $\Delta_{\text{HS-LS}}S$ を算出しました.

$$\gamma_{\text{HS}} = \frac{\exp[-(\Delta_{\text{HS-LS}}H - T\Delta_{\text{HS-LS}}S)/RT]}{1 + \exp[-(\Delta_{\text{HS-LS}}H - T\Delta_{\text{HS-LS}}S)/RT]}, \quad \chi_{\text{M}} = \frac{N_{\text{A}}^2}{3RT} [(1 - \gamma_{\text{HS}})\mu_{\text{LS}}^2 + \gamma_{\text{HS}}\mu_{\text{HS}}^2] + \frac{C_{\text{para}}}{T} + \chi_{\text{TIP}}$$

なお、上式において γ_{HS} は高スピン分率、 $\Delta_{\text{HS-LS}}H$, $\Delta_{\text{HS-LS}}S$ は低スピン状態と高スピン状態のエンタルピーおよびエントロピー差、 C_{para} は常磁性不純物の寄与、 χ_{TIP} は温度に依存しない常磁性成分です. また、 μ_{HS} は高スピン状態の、 μ_{LS} は低スピン状態の有効磁気モーメントです. 今回のフィッティングでは $\mu_{\text{HS}}^2 = 8.8$, $\mu_{\text{LS}}^2 = 0$ に固定しています. 算出された $\Delta_{\text{HS-LS}}H$, $\Delta_{\text{HS-LS}}S$ はそれぞれ **1a** で 13.59(5) kJ mol⁻¹, 21.6(1) J K⁻¹ mol⁻¹, **1b** で 17(1) kJ mol⁻¹, 7(3) J K⁻¹ mol⁻¹ となりました. この値

は一般的な $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SCO}$ 錯体と比較すると、 $\Delta_{\text{HS-LS}}H$ は同程度である一方、 $\Delta_{\text{HS-LS}}S$ はかなり小さい値となりました。もちろん、 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{SCO}$ 系では SCO の際に反結合電子数が変化せず、分子振動の顕著なソフト化は期待できませんので、 $\Delta_{\text{HS-LS}}S$ が $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SCO}$ 系と比べて小さくなるのはもっともなことです。ありますが、**1b** では特に一次元鎖構造をとるため、分子振動の変化が抑制され、 $\Delta_{\text{HS-LS}}S$ に対する振動エントロピーの寄与が小さくなって、顕著な SCO を示さないものと思われます。

以上、 $\text{Ni}(\text{cyclam})\text{I}_2$ 錯体の結晶多形および結晶構造と SCO 挙動の相関について詳細な検討を行い、**1a** において 390 K で Ni-I 結合距離の短縮が見られるなど、低スピン状態から高スピン状態への熱励起の明らかな証拠を見いだしました。

(鐘ヶ江佑紀, 堀井洋司, 中野元裕)

発表

Y. Kanegae, Y. Horii, and M. Nakano, the 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (Sendai), S14-P13 (2018).

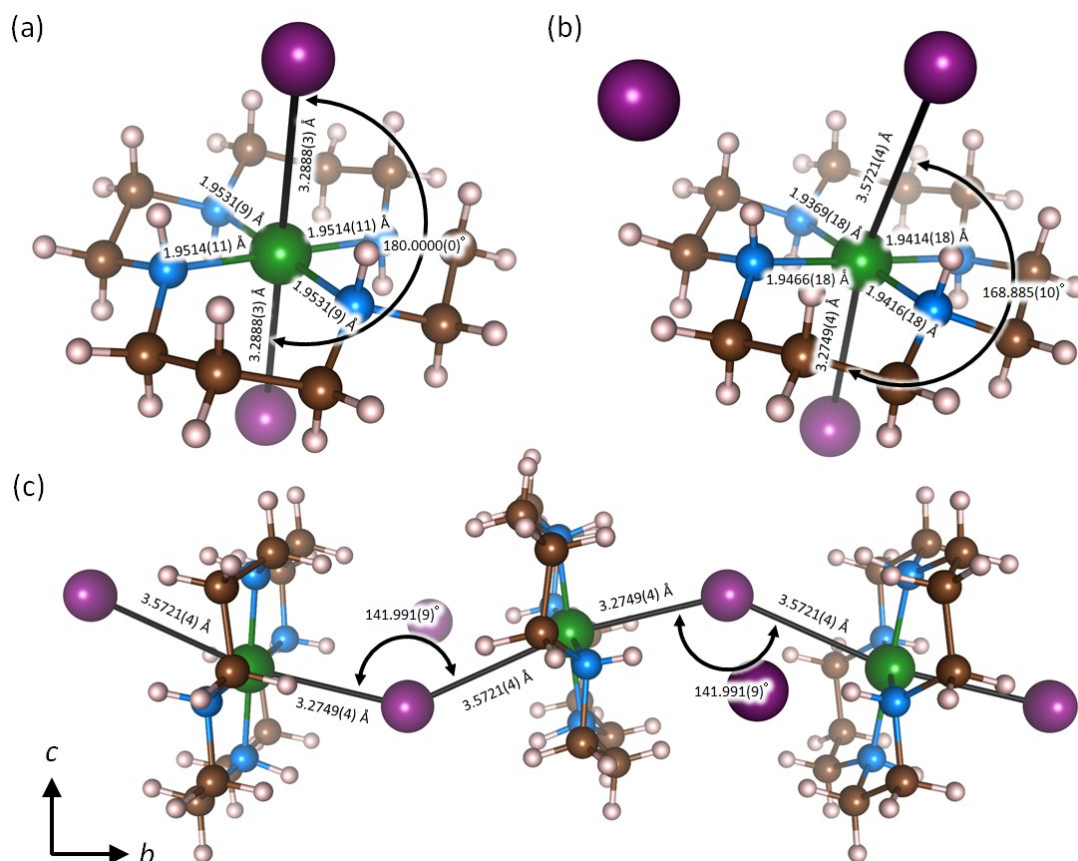


Fig. 1. Coordination structures around nickel centers in (a) **1a** and (b) **1b** at 120 K, and (c) zigzag-chain extended structure of **1b**. Isolated counter anions I^- are involved in the structure of **1b**.

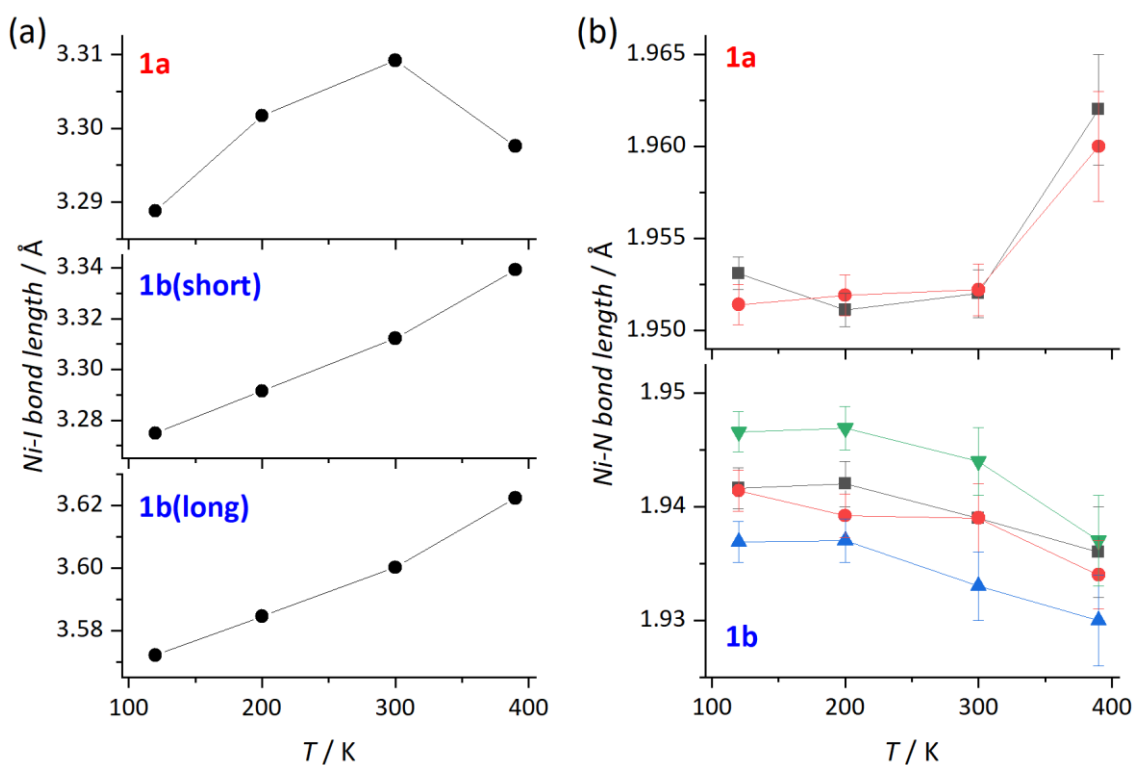


Fig. 2. Temperature dependence of (a) the Ni–I bond lengths and (b) the Ni–N bond lengths in **1a** and **1b**. Two and four Ni–N bond lengths are shown for **1a** and **1b**, respectively, due to the numbers of crystallographically inequivalent N atoms in an asymmetric unit.

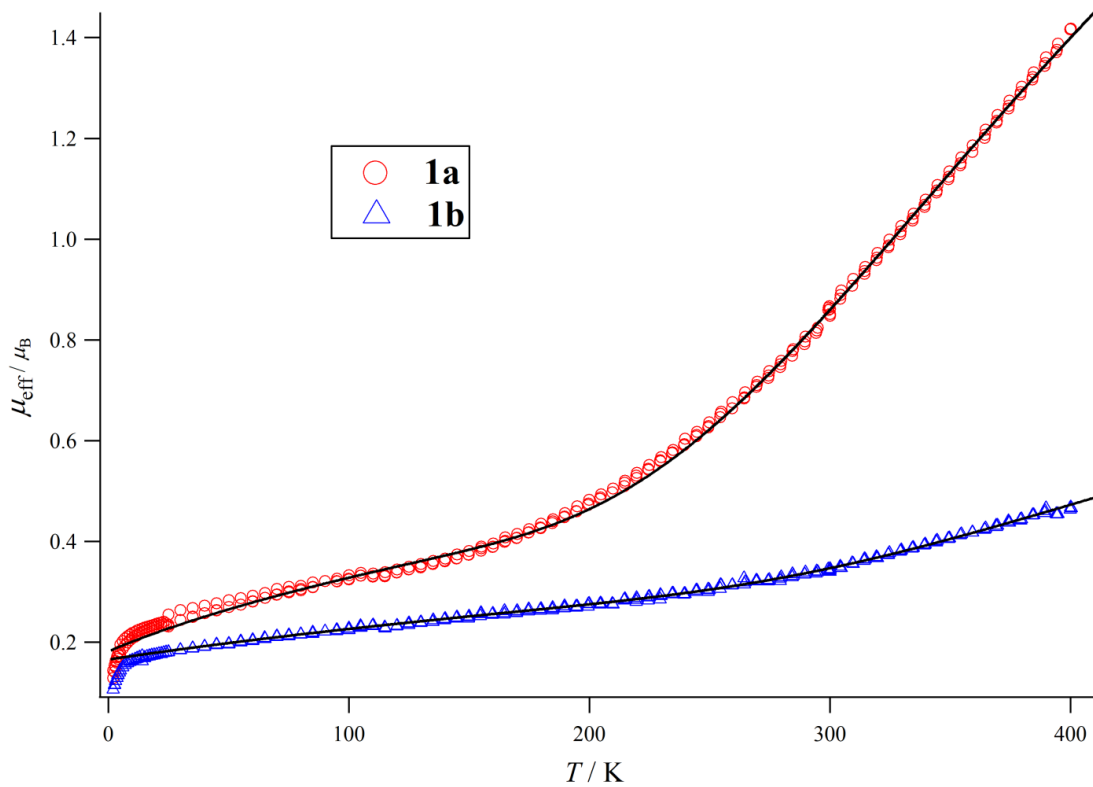


Fig. 3. Temperature dependence of the effective Bohr magneton number for **1a** and **1b** under 0.1 T dc magnetic field. Solid curves represent the simultaneous fit of **1a** and **1b**.