

動的ヤーンテラー変形を伴うスピクロスオーバー現象に対してゲスト分子が与える効果の基礎的研究

大阪大学 大学院理学研究科化学専攻

福田 貴光

1. はじめに

エレクトロニクスやスピントロニクスに求められる機能が高度化しており、それを支えるため、従来の枠を超えた新しい機能性材料の開発が望まれている。強磁性、強誘電などのフェロイックな性質を複数兼ね備えた物質は、マルチフェロイクス材料として関心が高まっており、ペロブスカイト型の遷移金属酸化物の発見により、電気磁気効果を代表とするマルチフェロイクス材料の研究は新展開の局面を迎えている¹⁾。

無機材料を基盤としたマルチフェロイクスに対し、有機分子や高分子、あるいは金属錯体のようなソフトマテリアルを基盤としたマルチフェロイクス材料は限られた例が知られるのみで、基礎的な知見が不足している。しかし、ソフトマテリアルが持つ分子設計の自由度は機能性材料開発において魅力的であり、新しい可能性を開くものである。

近年、外的環境に応じて金属錯体のスピン状態がスイッチングするスピクロスオーバー (spin crossover, SCO) 現象と、分子変形軸が動的に入れ替わる動的ヤーンテラー (Jahn-Teller, JT) 効果の相乗が、磁場により電気分極を誘起する電気磁気効果の新規なメカニズムとして提唱され、その好例として図1 (左) に示す[Mn^{III}(taa)]錯体 (H₃taa = tris(1-(2-azolyl)-2-azabuten-4-yl)amine) による電気磁気効果の観測が報告されている²⁾。この錯体は、3つのピロール窒素と3つのイミン窒素がマンガンイオンに配位した6配位八面体型の配位構造をとる。さらに、図1の構造上部に示した3級窒素原子とマンガンイオンを結ぶ線が、分子の3回対称軸となっている。

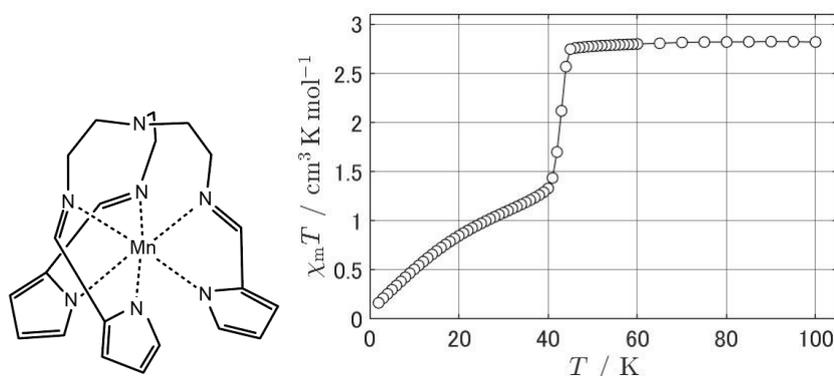


図1. [Mn^{III}(taa)]錯体の構造 (左) と $\chi_m T$ 値の降温過程の温度依存性 (右)

一般に、金属イオンが6配位正八面体型の配位環境のもとにあるとき、5重縮退したd軌道は、3重に縮退した軌道 (t_{2g} 軌道) と2重に縮退した軌道 (e_g 軌道) に分裂する。遷移金属錯体においては、配位子場分裂したd軌道に電子が配置されることで、多様な電子状態とそれに伴う物性が発現する。

本研究では、化学修飾により[Mn^{III}(taa)]錯体に新たな機能性を付与するという視点から、新規に分子設計したハロゲン付加型の [Mn^{III}(taa)]錯体誘導体の合成を行い、化学修飾が結晶構造に与える影響について検討し、磁性測定による物性評価を行った。次節で[Mn^{III}(taa)]錯体の電子状態について紹介し、第3節以降で研究成果の概要を報告する。

2. [Mn^{III}(taa)]錯体の電子状態

Mn^{III}イオンは(3d)⁴電子系である。6配位正八面体型の配位環境では、4つのd電子のうち3つまでは別々の t_{2g} 軌道にフント則に従ってスピンの向きを揃えて電子を1つずつ配置したものが最安定となる。残り1つの電子を配置して生じる基底状態には2つの可能性があり、1つはパウリの排他原理に従い、スピンの向きを残り3つの電子とは反対にして(t_{2g})⁴(e_g)⁰電子配置となる低スピン (low-spin, LS) 状態 $^3T_{1g}$ である。2つめの選択肢は、他の3つの電子とスピンの向きを揃えて、エネルギーが高い e_g 軌道に電子が配置された (t_{2g})³(e_g)¹電子配置となる高スピン (high-spin, HS) 状態 5E_g である。 e_g 軌道は軌道エネルギーが高いが、大きなスピン多重度による安定化が見込まれるため、LS と HS の電子配置から生じる状態間のエネルギーは拮抗し、双安定状態を形成する。そのため、温度、圧力、磁場などの外的要因に応じて錯体結晶中で2つの状態間の可逆的な切り替わりが観測されることがあり、これを SCO と呼んでいる。

[Mn^{III}(taa)]錯体の磁化率 ($\chi_m T$ 値) を温度に対してプロットすると、図1(右)に示すように、約40-45 Kの領域にかけて階段状の変化が現れる³⁾。高温側は $\chi_m T$ が温度によらずほぼ一定の値となり、HSの5重項であることを示している。一方、低温側のデータはLSの3重項状態の存在を示しておりSCOが観測されていることがわかる。

[Mn^{III}(taa)]錯体の構造を詳しく見ると、その配位構造は正八面体からわずかに歪んでおり、3回対称軸を中心として振れている。この対称性の低下は $^3T_{1g}$ 状態の分裂をもたらし、 3A と 3E の2つの状態が新たに生じる。HSの 5E_g 状態ではこの三方プリズム型の歪みによる分裂は生じないが、軌道の縮退のため、分子の対称性が自発的に低下することでエネルギーが安定化するJT効果により、3回対称性が失われた状態が最安定になり、3回軸と垂直方向に電気双極子が生じる。この際、どの方向に構造が歪むかの違いにより等価な3種類の構造が想定され、それぞれ生じる電気双極子の方向が異なる。したがって、[Mn^{III}(taa)]錯体は、LS状態とHS状態のSCOに加え、HS状態のJT効果による構造歪みが組み合わさり、多重の双安定状態を形成しているといえる。

[Mn^{III}(taa)]錯体の高温相HS状態における結晶構造は、立方晶系の $I\bar{4}3d$ (#220) 空間群に属すると報告されている³⁾。空間群の3回対称軸と分子点群の3回対称軸は一致しており、一見HS状態でのJT効果による対称性の低下と結晶構造に矛盾があるように思われる。しかしこの観測結果は、結晶中で[Mn^{III}(taa)]錯体の3回対称性を破る分子変形方向が高速で入れ替わることで分子が擬似的に回転し、X線回折実験の時間スケールでは平均化された3回対称構造として錯体分子が同定されていると考えることで説明できる。このようなJT効果による歪んだ構造間の動的な入れ替わりを動的JT効果と呼んでいる。

本稿では詳細を割愛するが、動的JT効果に基づく[Mn^{III}(taa)]錯体の分子の擬似的な回転現象は結晶構造解析による間接的な説明に加え、誘電率の周波数依存性によって、積極的にその存在が確認されている。

3. [Mn(taa)]錯体の合成とハロゲン化

[Mn^{III}(taa)]錯体への化学修飾が構造と電子状態に及ぼす影響を明らかにするために、本研究ではハロゲン化による誘導化を検討した。動的 JT 効果を期待する場合、結晶空間群が 3 回対称を有し、分子点群の 3 回軸と一致する必要がある。分子構造から結晶構造を予め知ることは難しく、構造変化が大きいと結晶の 3 回対称性が失われるリスクが高くなる。ハロゲン原子による置換は、他の官能基等と比べて分子構造に与える立体的な影響が小さく、その一方で分子間相互作用と中心金属イオンに対する電子的影響への有意な効果が期待できる。

[Mn^{III}(taa)]錯体は配位子生成と錯形成の 2 段階反応により得られる。初めに tris(2-aminoethyl)amine を 3 等量の pyrrole-2-carboxyaldehyde と脱水縮合して配位子の H₃taa を生成し、ここに [Mn(acac)₃] (acac = acetylacetonato) を加えて配位子交換による錯形成を行うと目的物が沈殿する。したがって、ハロゲン化[Mn^{III}(taa)]錯体を合成するには、ハロゲン置換した原料を用いればよい。図 2 に本研究で採用した錯体合成のスキームを示す。ここで X_n の表記はピロールの n 位が元素 X で置換されていることを表す。すなわち、無置換の [Mn^{III}(taa)]錯体であれば、原料のアルデヒドは **1**(H,H,H)、錯体は **2**(H,H,H)と表記する。

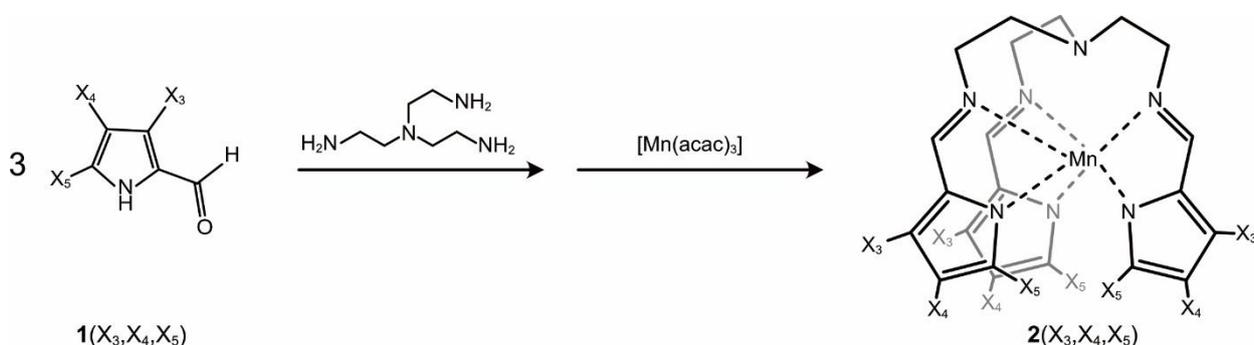


図 2. ハロゲン化[Mn^{III}(taa)]錯体の合成スキーム

ピロールの 4 位が臭素またはヨウ素置換された **1**(H,Br,H)と **1**(H,I,H)は市販試薬が比較的容易に入手でき、錯体 **2**(H,Br,H)、**2**(H,I,H)の合成と性質については我々の研究グループが以前に報告している^{4,5)}。本研究では、**1**(H,H,H)のハロゲン化反応を検討し、新規なハロゲン化前駆体を合成した。ハロゲン化試薬として、塩素化剤の *N*-chlorosuccinimide (NCS) 1 等量を **1**(H,H,H)と THF 溶媒中で反応させると、モノクロ化体である **1**(H,Cl,H)と **1**(H,H,Cl)の両方の生成が確認された。これら異性体をカラムクロマトグラフィーによってそれぞれ単離し、構造と純度を ¹H NMR で確認した。3 位置換ならびに多置換体の生成は微量であり、この反応で必要量を得ることはできなかった。

一方、臭素化剤の *N*-bromosuccinimide (NBS) は異なる反応性を示し、NCS を用いた場合と同条件の反応では、トリブロモ体である **1**(Br,Br,Br)の生成が優先した。未反応の **1**(H,H,H)が大量に残り、生成物との分離が困難であったため、NBS を 3.1 等量用いて **1**(Br,Br,Br)の生成を優先化させることで、抽出と再結晶操作のみで **1**(Br,Br,Br)を単離する手法を確立した。得られた 3 種のアルデヒドを用い、それぞれ錯形成反応を行った。しかし、現状では **1**(H,H,Br)は得られておらず、反応条件の検討を含め今後の課題である。

4. ハロゲン化[Mn^{III}(taa)]錯体の結晶構造

市販試薬、ならびに本研究で新たに合成した原料物質を用いることで、これまでに **2**(H,H,H)、**2**(H,Cl,H)、**2**(H,H,Cl)、**2**(H,Br,H)、**2**(Br,Br,Br)、**2**(H,I,H)の5種類の[Mn^{III}(taa)]型錯体へのアクセスが可能となった。ただし、これらのうち**2**(H,Cl,H)、**2**(H,Br,H)、**2**(Br,Br,Br)、**2**(H,I,H)の4種は溶解度が低く、錯形成後の再結晶化が困難であった。そこでこれらは配位子を合成した後、[Mn(acac)₃]を含む溶液を配位子溶液に自然拡散させ、錯形成と単結晶化を同時に行った。一方、**2**(H,H,Cl)は溶解度が高く、錯体溶液に貧溶媒を拡散させる CH₂Cl₂/Et₂O または THF/EtOH 系で単結晶が得られた。

4位ハロゲン置換錯体の結晶は、いずれも無置換の**2**(H,H,H)と同じ立方晶系の $I\bar{4}3d$ (#220)空間群であった。すなわち、ハロゲン置換による分子修飾は結晶対称性の保持に有効であることが示された。一例として、図3に**2**(H,Cl,H)の結晶構造を示す。

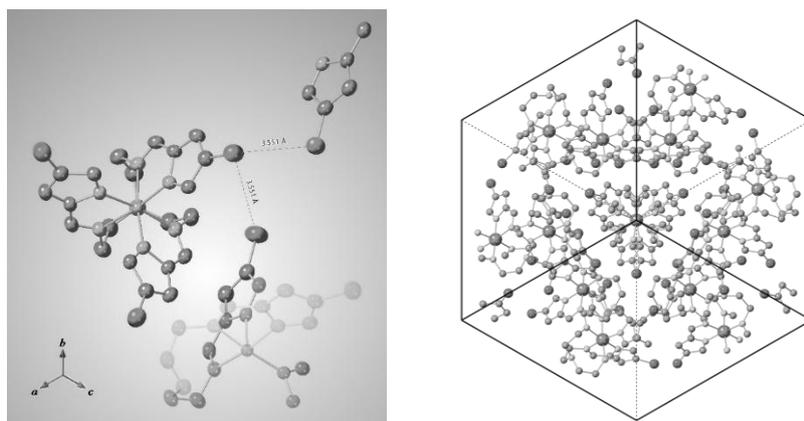


図3. **2**(H,Cl,H)の結晶構造 (左) と[111]方向から見た結晶中のパッキング構造 (右)

結晶構造から4位のモノ置換体であることが確認できる。立方体の体対角線方向に相当する[111]方向から見た結晶のパッキング構造(図3右)より、分子と結晶の3回軸が一致していることが分かる。無置換の**2**(H,H,H)の格子定数が $a = 20.309(6)$ Å、 $V = 8377$ Å³であるのに対して、表1にまとめた結晶パラメータから、ハロゲン置換により有意に単位胞のサイズが大きくなっており、ハロゲンのサイズと正の相関があることが分かる。3回軸まわりのアンチプリズム構造からの捻じれ角 ϕ もハロゲン元素による違いが見られたが、ハロゲンサイズとの明瞭な相関は確認できなかった。格子定数と ϕ は温度依存性を示し、いずれの錯体も293 Kから123 Kの範囲で温度低下に伴い格子定数は減少する。例えば**2**(H,Cl,H)では、123 Kで $a = 20.5991(3)$ Å、 $V = 8740.7(4)$ Å³、 $\phi = 7.1^\circ$ と観測されている。

表1. **2**(H,X₄,H)の結晶パラメータ ($T = 293$ K)

	a / Å	V / Å ³	ϕ / deg	R_1	GOF
2 (H,Cl,H)	20.8538(3)	9068.9(4)	8.6	0.0263	1.034
2 (H,Br,H)	21.1427(4)	9451.5(4)	8.2	0.0346	1.019
2 (H,I,H)	21.6594(4)	10161.1(6)	9.2	0.0356	1.059

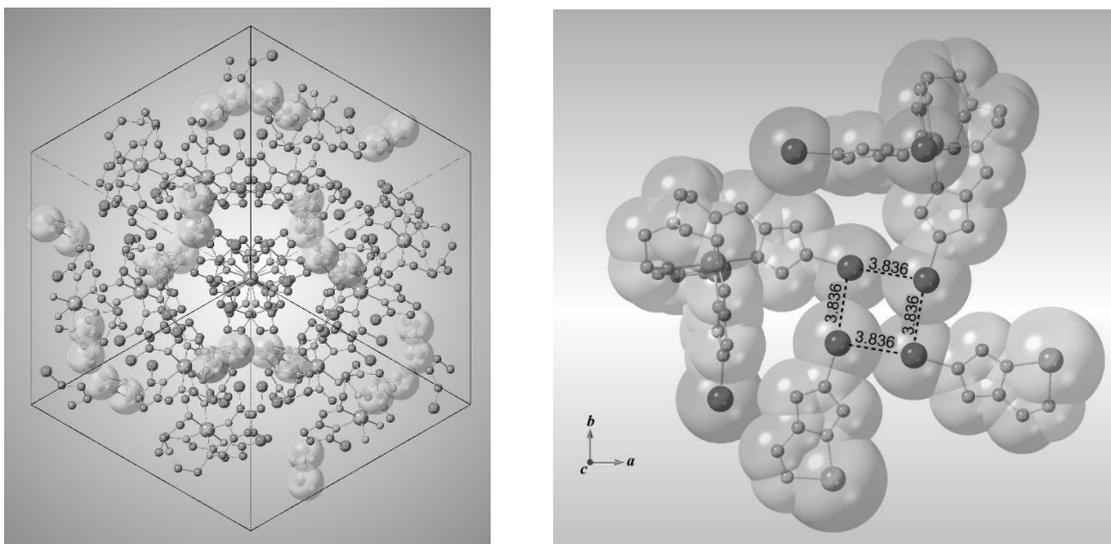


図4. [111]方向から見た $2(\text{H,H,Cl})$ (左) と c 軸方向から見た $2(\text{H,I,H})$ (右) 結晶の構造

5 位置換の $2(\text{H,H,Cl})$ も空間群は 4 位置換と同様の $I\bar{4}3d$ (#220) で結晶化したが、そのパッキング構造には大きな違いが見られた。 $2(\text{H,Cl,H})$ 結晶における塩素原子間の距離は、ある塩素原子から見て 3.551 \AA (293 K) の距離にある、隣接した分子の 2 つの塩素原子が最近接となる (図 3 左)。一方、 $2(\text{H,H,Cl})$ 結晶では互いに 4.449 \AA の距離にある同一分子内の 3 つの塩素原子が最近接となる。この違いにより $2(\text{H,H,Cl})$ では結晶構造内に空孔が生じ、溶媒分子をゲストとして包接した結晶構造をとることが示された (図 4 左、球体は空孔領域を示す)。

ヨウ素置換の $2(\text{H,I,H})$ 結晶は他のモノ置換体と異なり、結晶化溶媒の違いによる結晶多型が見られた。無置換の $2(\text{H,H,H})$ 結晶では、ピロール環と隣接する分子の水素原子との $\text{CH}-\pi$ 相互作用が見られ、これが結晶構造を安定化する要因の一つと考えられる。THF/4-*tert*-butyltoluene 拡散系で成長させた立方晶系の $2(\text{H,I,H})$ 結晶では、最近接のヨウ素原子間距離が $3.8364(9) \text{ \AA}$ となり、ヨウ素原子同士がファンデルワールス半径内でほぼ接触している構造となることが示された (図 4 右)。一方、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$ の拡散系では空間群 $P31c$ (#159) の三方晶系針状結晶が得られ、ヨウ素原子同士の距離は $4.780(4) \text{ \AA}$ と、立方晶と比べて原子間距離が大きくなっている。

$2(\text{Br,Br,Br})$ は立方晶が得られず、現在のところ空間群 $P\bar{3}$ (#147) の三方晶のみが得られている (図 5)。PXRD 測定の結果は、粉末状態で $P\bar{3}$ 構造が保持されていることを示した。

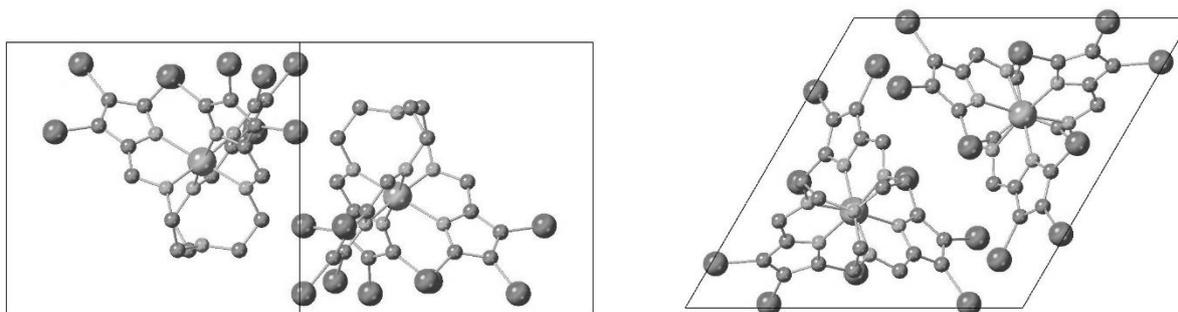


図5. $2(\text{Br,Br,Br})$ の結晶単位格子。[110]方向 (左) と c 軸方向 (右) からの投影

5. ゲスト分子の同定

ハロゲン化[Mn^{III}(taa)]錯体は、ハロゲンの種類、置換位置、置換数によって結晶系に違いが見られることが明らかとなった。一方、異性体の関係にある **2(H,Cl,H)**と **2(H,H,Cl)**は結晶学的な対称性が等しく、単位格子中に 16 個の結晶学的に等価な錯体分子が存在する点は共通しているが、塩素原子の置換位置によってパッキング構造に大きな違いが見られ、5 位置換では多孔性の構造によりゲスト分子の包接を可能としている点は興味深い。**2(H,H,Cl)**結晶の空孔には電子密度が観測され、何らかの分子がゲストとして包接されていることは結晶学的に確認できるが、ディスオーダーのため具体的な包接分子と包接数の同定が難しい。そこでゲスト分子の同定を目的として元素分析と熱重量分析 (TGDTA) を行った。

例として、表 2 に THF/EtOH 系で成長させた **2(H,H,Cl)**結晶の元素分析結果を示す。包接分子を想定しない場合、理論値と実測値に 1.5%以上の明らかな乖離が見られる。結晶化に用いた THF、EtOH およびこれらの混合を想定して数値最適化を行ったところ、錯体 1 分子に対して THF が 0.7 分子包接されているとすると理論値と < 0.3% で一致することが分かった。

表 2. THF/EtOH 系で成長させた **2(H,H,Cl)**結晶の元素分析

	C%	H%	N%	ΔC	ΔH	ΔN
実測値	48.85	4.65	16.56			
理論値 : 2(H,H,Cl)	47.34	3.97	18.41	1.51	0.68	-1.85
理論値 : 2(H,H,Cl) · 0.70THF	49.01	4.60	16.82	-0.16	0.05	-0.26

図 6 に示す TGDTA 測定の結果は、室温から約 200 °C までの加熱により 8.52% の重量減少を示した。これは THF 換算で 0.69 分子に相当し、元素分析の結果と矛盾しない。加えて、これらの情報を元に、結晶中の残留電子密度をディスオーダーした 0.6THF 分子として帰属することで、結晶学的にも矛盾のない解析結果が得られている。以上から、**2(H,H,Cl)**結晶の空孔には EtOH と比べて疎水性の高い THF が優先的に包接されており、空孔は比較的高い疎水環境にあると考えられる。

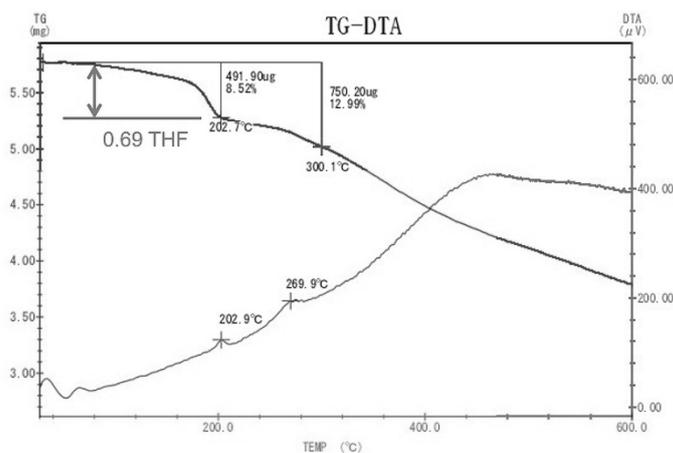


図 6. THF/EtOH 系で成長させた **2(H,H,Cl)**結晶の TGDTA 測定の結果

6. ハロゲン化[Mn^{III}(taa)]錯体の磁性

得られた錯体について、磁気モーメントの温度依存性を SQUID 磁束計により測定した。本稿ではモノクロロ異性体の比較、ならびにトリブロモ置換体の結果を紹介する。図 7 左は **2**(H,Cl,H)と **2**(H,H,Cl)の $\chi_m T$ 値を温度に対してプロットしたものである。図より、両者には磁氣的性質の明確な違いが存在することがわかる。

2(H,Cl,H)では、約 200 K 以下の温度で $S = 1$ の LS 状態であるのが、昇温にしたがって $\chi_m T$ 値が上昇し、HS 種の割合が緩やかに増加する SCO が観測された。一方、**2**(H,H,Cl)では 50 K 以下でゼロ磁場分裂による $\chi_m T$ 値の減少が生じるものの、SCO は示さず、全温度領域で $S = 2$ の HS 状態となることが分かった。**2**(H,Cl,H)で観測される SCO は、図 1 に示した無置換 **2**(H,H,H)の結果と比べ、SCO が幅広い温度領域で緩やかに生じている。4 位置換体のこのような緩やかな SCO は塩素、臭素、ヨウ素のいずれの置換体の場合にも観測された。SCO の理論モデルの一つである Slichter-Drickamer モデルを採用し、磁気データのフィッティングによる SCO に伴う熱力学的パラメータの抽出を行った⁶⁾。高温部において完全に HS 状態に遷移していないなど条件が不足しているため、現状では暫定的な結果ではあるが、 $\Delta H = 12.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 34.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、および相互作用パラメータ $\Gamma = 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られた。これらの値は無置換の **2**(H,H,H)の結果 ($\Delta H = 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 16.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\Gamma = 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) と比べていずれも大きく、結晶構造中での塩素原子間の分子間力の影響が顕著に現れているものと思われる。しかし、特にエントロピー変化については **2**(H,Br,H)の結果と大きく乖離するなど、SCO のメカニズムという観点からは依然として不明な点も多い。

結晶内にゲスト分子を包接する **2**(H,H,Cl)が SCO を示さないという実験結果は、錯体分子同士の相互作用 (Γ パラメータ) が SCO に重要な役割を果たしており、空孔という緩衝地帯により分子間のコミュニケーションが減少したことの一因があると考えられる。一方、空孔がなく、ゲスト分子が存在しない **2**(Br,Br,Br)においても SCO が観測されなかった点は興味深い。HS 状態は反結合性の e_g 軌道に電子が入るため、金属と配位原子間の結合距離は長くなり、分子体積が大きくなる。したがって結晶の内部圧が上昇すると LS 状態が生じやすくなる。**2**(Br,Br,Br)は c 軸方向に隣接する分子の臭素原子を通じて分子間相互作用が強くはたらく一方、 ab 面内方向の内部圧を抑制するために三方晶構造をとることで結果として LS への転移が抑制されているものと考えられる。

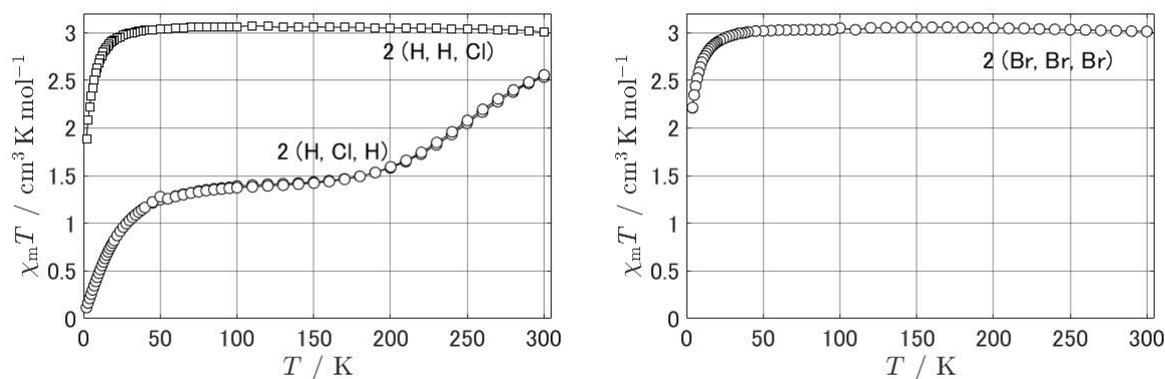


図 7. ハロゲン化[Mn^{III}(taa)]錯体の $\chi_m T$ 値の温度依存性

7. まとめと展望

本研究では、SCO ならびに動的 JT 効果を示す[Mn^{III}(taa)]錯体に対し、ハロゲン化による化学修飾が結晶構造と磁性に及ぼす影響について基礎的研究を行った。得られた誘導体はいずれも結晶構造中の 3 回対称軸を保持することが示され、ハロゲン化が有効な化学修飾手法であることを示すことができた。モノクロ錯体の異性体同士の比較から、ハロゲン置換によるゲスト分子の包接という新たな機能の可能性が示され、また両者の SCO 挙動に大きな違いがあることが確認できた。

一方、モノブrom体の合成には困難が伴い、5 位置換の **2(H,H,Br)** は未だ合成できていない。ハロゲンサイズが大きくなることで、結晶中の空孔サイズが大きくなり、より多様なゲスト分子の包接が可能になるものと思われることから、**2(H,H,I)** と合わせて、合成法の更なる検討が必要である。一方、セレンディピティ的ではあるものの、**2(Br,Br,Br)** の効率的合成法の開発に成功し、三方晶の結晶構造をとることが明らかとなった。立方晶と異なり、三方晶では結晶内のすべての 3 回対称軸が同一方向に揃う。この特徴を生かした新規な物性発現評価について、現在新たな実験を計画しているところである。

Slichter-Drickamer モデルにより抽出した熱力学的パラメータは、現状ではデータ量の不足から十分な信頼性を確保できていない。熱容量測定などを行うことで情報量を増やし、精度を高めることが詳細な SCO メカニズムの解明につながるものと思われる。ゲスト分子の脱着あるいは溶液中でのゲスト交換により SCO 挙動にどのような影響が表れるかに興味を持たれる。今後、更なる検討を進めていきたい。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所研究助成から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) 木村剛, “物質における対称性を破って電気と磁気をつなぐ,” 日本物理学会誌, vol. 71, no. 3, pp. 144–145, 2016.
- 2) Y. Otsuki, S. Kimura, S. Awaji, and M. Nakano, “Enhancement of the Magnetoelectric Effect Using the Dynamic Jahn-Teller Effect in a Transition-Metal Complex,” *Phys. Rev. Lett.* **2022**, 128, 117601.
- 3) P. G. Sim and E. Sinn, “First Manganese(III) Spin Crossover and First d⁴ Crossover,” *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 241–243.
- 4) S. Tunsrichon, H. Ishibashi, T. Fukuda, Y. Miyazaki, and M. Nakano, “Chemical Modification of Spin-Crossover Complex [Mn(taa)],” 第 17 回分子科学討論会 (大阪), 3P027, 2023.
- 5) 石橋弘康, 中野元裕, 宮崎裕司, 福田貴光, “[Mn^{III}(4-Br₃taa)]におけるスピントスオーバー現象,” 第 60 回熱測定討論会 (京都), P3-06, 2024.
- 6) W. Nicolazzi and A. Bousseksou, “Thermodynamical aspects of the spin crossover phenomenon,” *C. R. Chimie* **2018**, 21, 1060–1074.