

$^1\text{H}, ^2\text{H}$ -NMR スペクトルで見る
 Mpy_2Cl_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}$) の電子スピン密度分布

(北大院理) ○村上裕太, 丸田悟朗, 武田定

【序】 Mpy_2Cl_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}; \text{py}=\text{pyridine}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) は各々の金属について 8 面体配位のユニットを形成し、 $\text{M}-\text{Cl}-\text{M}$ 架橋によって一次元鎖を作る結晶構造である (Fig.1)。ピリジンは 6 員環であり、ピリジンの窒素が金属に直接配位している。金属に直接配位していない全ての炭素上の水素を重水素化した Mpy_2Cl_2 およびその関連物質を合成し、 ^2H -NMR を測定した。本研究は、これらのスペクトルデータから、ピリジン配位子上の水素原子上の超微細結合定数を実験的に決定することを目的とする。

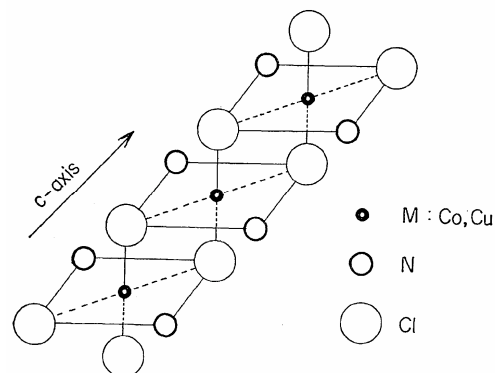


Fig. 1 Mpy_2Cl_2 の構造⁽¹⁾

【実験】 本研究でとりあげる物質の合成に関しては既に報告されている⁽¹⁾⁻⁽²⁾。以下に示す 1-5 の $^1\text{H}, ^2\text{H}$ -NMR 測定は、Bruker 社製 DSX-300 を用いて行った。5 は 4 の関連物質であり、この単結晶 (Fig.3) についても、マイクロコイルを用いることにより磁性物質の微小単結晶について ^2H -NMR 測定に成功した。

1. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$
2. 1 のピリジンを ^2H 化したもの
3. $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$
4. 3 のピリジンを ^2H 化したもの
5. $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5^2\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

【結果と考察】 2 の配位子の、重水素原子の超微細結合定数を、固体高分解能 ^2H -NMR スペクトル測定結果から求め、電子スピン密度分布を決定した。Fig.2 は、2 に関して、室温、MAS の回転速度 9kHz での粉末 ^2H -MAS-NMR スペクトルと超微細結合定数である。5 本のピークが得られ、106, 109ppm (最も高周波数側) の 2 本のピークはピリジンの ortho 位、43, 45ppm の 2 本は meta 位、17ppm は para 位と帰属できた。それぞれの超微細結合定数を決定し、Fig.2 に記載した。その値から電子スピン密度分布が明らかになる。さらにピークの位置が反

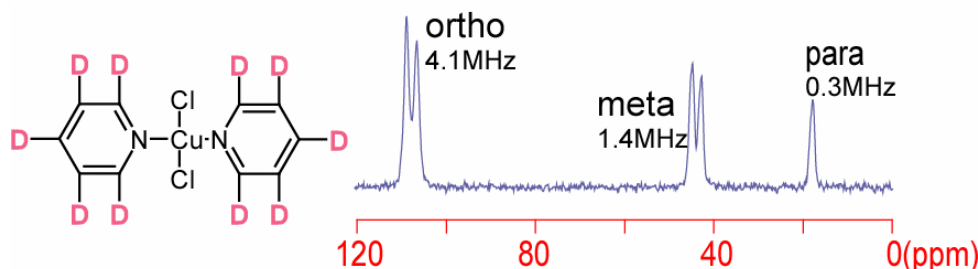


Fig.2 2 の粉末 ^2H -NMR スペクトル

磁性物質の化学シフトよりも高周波数側にシフトしていることから、配位子の ^2H 上に σ 軌道を介してスピンの非局在化していると考えられる。

Fig.3 に示すように、**5**の単結晶(約 $0.4 \times 0.4 \times 1\text{mm}$)についてマイクロコイル NMR 測定を行った。**5**の結晶構造は Co を中心に py, H_2O ,Cl がそれぞれ対角線上の向き合った位置に 2 つずつ配位した 6 配位 8 面体構造(Fig.4)である。単結晶 X 線解析の結果を Table.1 に示す。

通常の固体 NMR 測定では、直径 5 ミリメートルのコイルを用い、数十ミリグラム程度の試料を必要とするため、小さな単結晶を測定できない。そこで我々は、コイル自体の直径を 400~600 マイクロメートル程度に小さくしたマイクロコイルを用いて測定を行った。この手法では、コイルの直径を小さくすることによりコイル内に発生する RF 磁場の強度を強くし、微小試料の NMR 測定感度を回復させている。Fig.5 はマイクロコイルで測定を行った **5**の単結晶の ^2H -NMR スペクトルである。同じ **5**の粉末を固体高分解能 MAS-NMR で測定すると幅広いスピニングサイドバンドの重なりにより、複雑なスペクトルが得られたのに対し、Fig.5 で示すスペクトルは鮮明であり、磁性物質の小さな単結晶でも議論できることがわかった。これらの事実をもとに、我々は **2** や **4** の単結晶について、マイクロコイルを用いた ^2H -NMR 測定を行う。

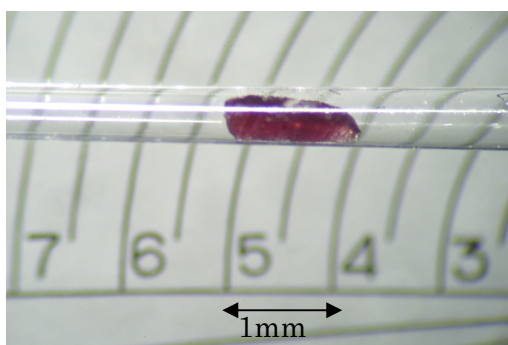


Fig.3 **5**の単結晶

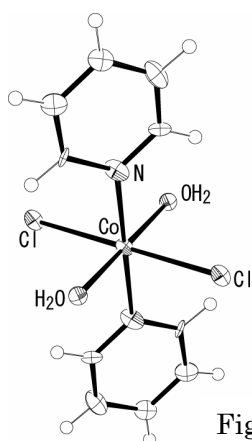


Fig.4 **5**の構造

Table.1 **5**の格子パラメータ

	CoCl ₂ ·2NC ₅ H ₅ ·2H ₂ O(5)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	6.189
b(Å)	6.575
c(Å)	8.636
α	109.24°
β	102.51°
γ	97.87°
V(Å ³)	315.5

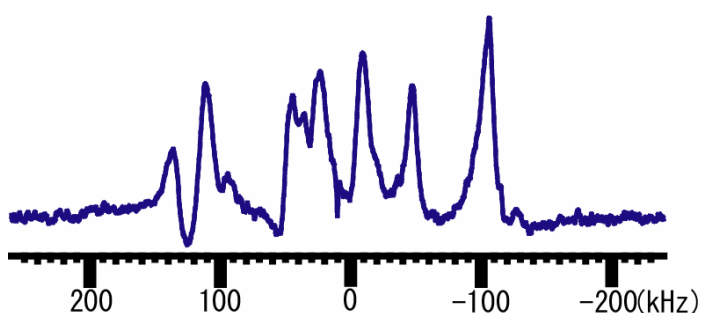


Fig.5 マイクロコイルを用いて測定した **5**の単結晶 ^2H -NMR スペクトル

-
- (1)K.Takeda S.Matsukawa, T.Haseda *J.Phys.Soc.Japan* 1971,**30**,1330
 (2)B.Morosin *Acta Cryst.* 1975,**B31**,632