

# $[\text{Fe}^{\square}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ のスピנקロスオーバー現象の

## 固体 NMR による研究

(北大院・理) ○黒島寛之 丸田悟朗 武田定

スピנקロスオーバー錯体は配位子場の強さが中程度のもので、光、温度、圧力などの外部要因によりスピン転移を起こす錯体である。当研究室では、固体高分解能 NMR により原子価互変異性現象の研究を行い、スピンと電荷分布のゆらぎによる異性体間平衡のダイナミクスと、これらのゆらぎの協同効果を明らかにしてきた。スピנקロスオーバー現象についてはおもにメスバウアー測定、磁化率測定による研究が行われている。しかし、これらの測定からはスピン分布などのミクロな物性はわからず、この点について固体 NMR による測定により明らかにすることにした。

スピנקロスオーバー錯体は広い温度領域にわたってスピン転移をおこす gradual 型と、狭い温度領域でスピン転移をおこす abrupt 型の二種類がある。

gradual 型については二次元 CN 架橋 Fe(II)-Cu(I) 錯体  $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_4\text{Cu}_2]$  について測定を行っており、その結果は以下のとおりである。

### 磁化率測定

5K から 300K までの温度領域で直流磁化率を測定した結果、文献値をほぼ再現した。Fig.1 の(a)は反磁性磁化率の補正を行った結果である。300K の磁化率の値から見積もった HS の割合は6%となった。温度上昇にともない  $\chi_{\text{mT}}$  が大きくなっているが、これは常磁性成分である Fe(II):HS の濃度が大きくなっているためである。

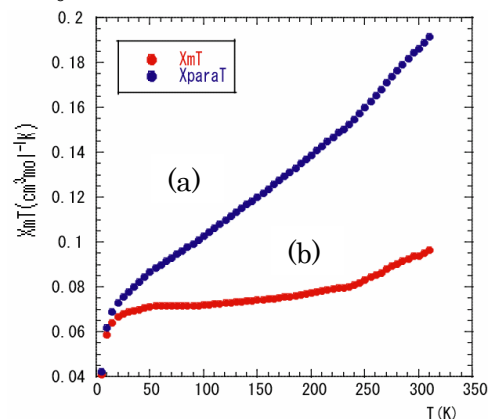


Figure1 Magnetic Susceptibility

### $^{13}\text{C}$ NMR 測定

Fig.2 の(a)が MAS-NMR、(b)が CP-MAS-NMR の測定結果である。MAS-NMR、CP-MAS-NMR とともに反磁性化合物の CN に期待されるピーク位置(150ppm 付近)に信号が観測された。CP をかけると高磁場側の 2 つのピークが大きくなったが、この 2 つを Fe(II):LS と結合している CN と帰属した。CP-MAS で 125ppm 辺りにピークが検出された。現時点でははっきりとはわからないが、強度の関係から反磁性の Fe(II)-NC 構造の信号ではないかと考

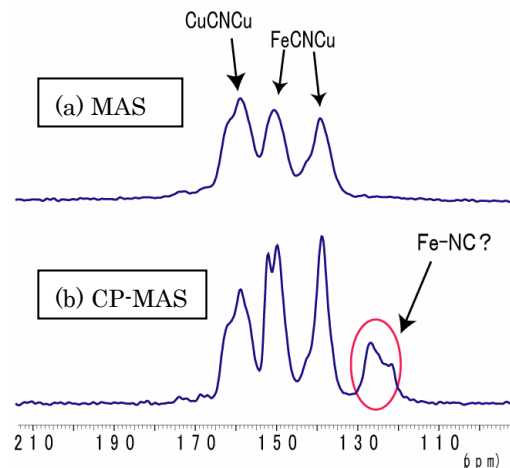


Figure2  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra

えている。つまり、Fe(II):-NC 構造を一部含むために配位場が弱くなりスピントスオーバーをおこすと思われる。<sup>15</sup>N-NMR 測定においても同様に、反磁性化合物の CN に期待されるピーク位置にピークが検出された。<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N-NMR とともに常磁性の Fe(II):HS の CN のピークが検出できなかったが、Fe(II):HS の濃度が小さく、信号の幅が広く強度が弱いためだと考えている。

### 広幅 <sup>1</sup>H-NMR による緩和時間測定

150K~360K の温度範囲で 30K ごとに測定を行った。270K の測定結果を示す。他の温度でも同様の傾向を示した。各温度において測定した磁化の回復  $\rho(t)$  に対してフィットをかけた結果、どれも以下の式

$$\rho(t) = M_0 \exp\{-n(t/T_1)^n\}$$

において  $n$  の値が 0.5 程度になった。これは常磁性スピン Fe(II):HS によりプロトンの緩和が支配されていることを示している。測定されたプロトンのスピン格子緩和速度 ( $1/T_1$ ) は、試料の単位体積中の常磁性スピン種 Fe(II):HS の数の 2 乗に比例する。この  $1/\sqrt{T_1}$  の温度依存性は磁化率  $\chi_m T$  の温度依存性と対応することがわかった。つまり、Fe(II):HS はドメインを作ることなく試料中に均一に分布していると考えられる。

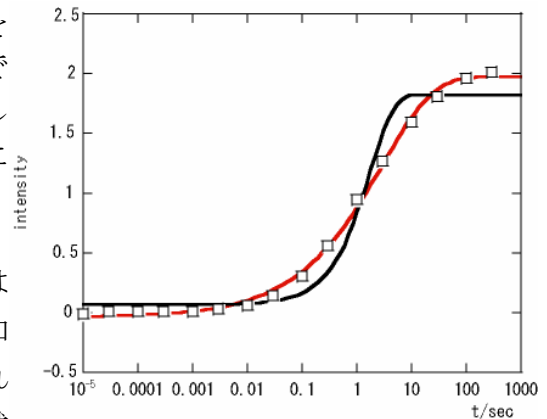
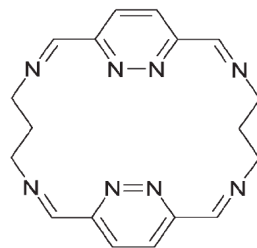
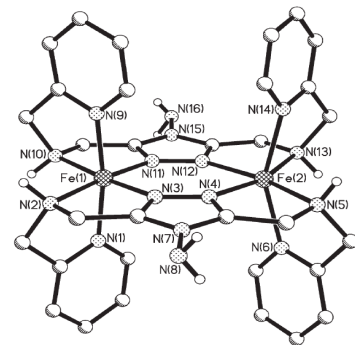


Figure 3 relaxation-time of <sup>1</sup>H spectra

abrupt 型はある温度ですべてのイオンが一度に HS $\rightleftharpoons$ LS の変化をおこすものと、二段階で変化するものがある。今回取り上げる鉄二核錯体 [Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(PMAT)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·DMF についてはメスバウアー分光、磁化率測定の結果から abrupt 型であるという報告がなされている。また、[HS - HS] [LS - HS] 状態にはなるが、[LS - LS] にはならないということも報告されている。これは鉄スピントスオーバー錯体では珍しい現象である。そこで今回、固体 NMR によりスピントスオーバー転移温度直下で [LS - HS] 中に発生する [HS - HS] 化学種が試料内に均一に分布しているか否かについて明らかにすること、磁化率測定の結果から示唆される協同効果について明らかにする。また [LS - HS] 化学種の超微細結合を調べ、スピン局在化、非局在化について検討する。試料の合成は文献にしたがった。



PMAT



[Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(PMAT)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·DMF