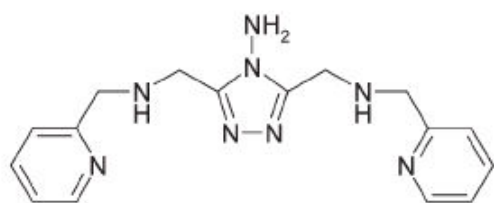


固体 NMR による $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ のスピנקロスオーバー現象の研究

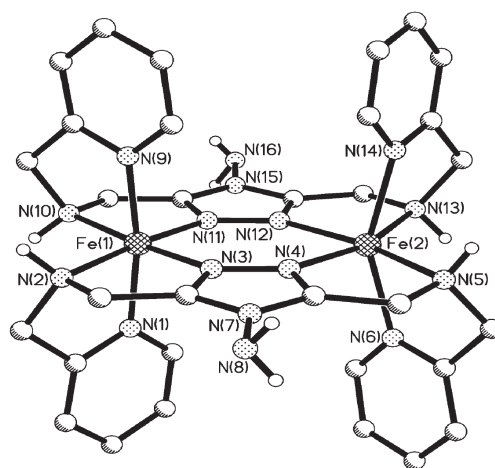
(北大院理) ○黒島寛之、丸田悟朗、武田定

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引き起こす錯体である。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 $\text{Fe}(\text{II})\text{:HS}$ が試料内に均一に分布して発生しているのか、あるいはドメインを作って局在化しているのかといったミクロな物性についてはわからず、この点について固体 NMR による測定によって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。本研究でとりあげた鉄二核錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ についてはメスバウアー分光、磁化率測定の結果から狭い温度領域でスピנקロスオーバー現象を起こす abrupt 型であるという報告がなされている。スピנקロスオーバー錯体は単核錯体の報告例は多いが、複核錯体はあまり報告がない。また、 $[\text{LS} - \text{HS}]$ にはなるが $[\text{LS} - \text{LS}]$ にはならないということも報告されているが、これは鉄スピנקロ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נקロスオーバーにおける挙動を測定し、高温側で割合が増えている $\text{Fe}(\text{II})\text{:HS}$ 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こと、この 2 点を目的とした。試料は文献にしたがい合成した。



PMAT



$[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$

当研究室では以前に、gradual 型である CN 架橋 Fe(II)-Cu(I) 錯体 $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_4\text{Cu}_2]$ について、固体 NMR によりスピントロクロソーパー現象の研究を行っている。この錯体について磁化率測定、プロトン緩和時間測定を行った。(a)は反磁性補正を行った磁化率で、(b)は反磁性補正を行う前の磁化率である。この観測結果から Fe(II)HS が極めて少ないことがわかる。プロトンのスピン格子緩和は Fe(II)HS の原子スピンとの磁気双極子相互作用とプロトン間のスピン拡散により支配される。これを調べることにより、Fe(II)HS が資料中に均一に分布しているか、ドメインを作っているかを見分けることができる。緩和時間測定の結果、磁化の回復 $\rho(t)$ に対してフィットをかけたところ、以下の式

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

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ことがわかる。

今回の錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ についても同様の測定を行い、スピン分布がどのようになっているのかとともに、gradual 型、abrupt 型の違いが NMR にどのように反映されるのかについて検討する。

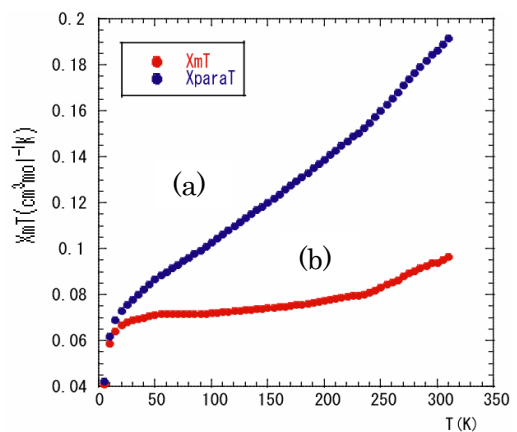


Figure1 Magnetic Susceptibility

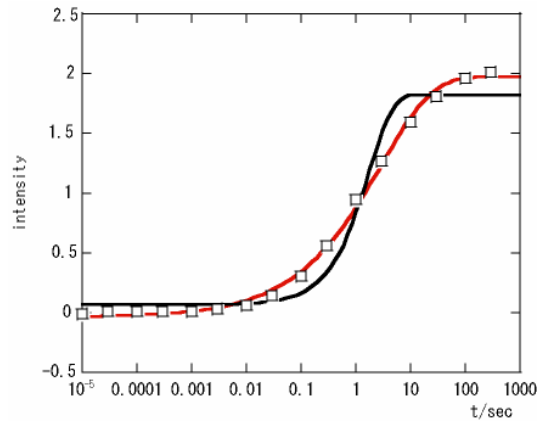


Figure2 relaxation-time of ^1H spectra