

2P040

鉄(II)二核錯体におけるスピントスオーバー転移の動的挙動

(北大院・総合化学¹, 北大院・理²) ○野間洋人¹, 景山 義之², 丸田 悟朗², 武田 定²

【序】d 軌道に電子を 4 個から 7 個持つ遷移金属イオンは配位子場の強さによって高スピン(HS)または低スピン(LS)の状態になる。その中には温度や光、圧力といった外場で HS と LS の間を行き来させることができるものがある。このような現象をスピントスオーバー(SCO)という。この現象を起こす錯体は前述の外部要因によってスピン転移が可逆的に起こるので、記録媒体としての応用に期待がもたれている。本研究では 224K で SCO を起こす鉄二核錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ がスピン転移を起こす際の $[\text{HS-HS}] \rightleftharpoons [\text{HS-LS}] \rightleftharpoons [\text{LS-HS}]$ の相互変換の有無、およびこの変化に影響を与えていると思われる結晶溶媒 DMF の運動状態を解明することを目的とした。

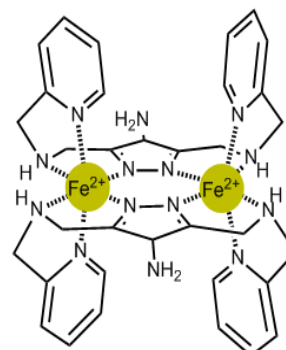


Fig.1 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2]^{4+}$

【実験】鉄二核錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ (Fig.1) と、その重水素化物である $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF-d}_7$ と $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT-d}_4)_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ を文献に従って^{1,2}合成した。報告されている温度¹で SCO 転移が起こることを DSC を用いて確認した。その後、SUQID 磁力計を用いて磁化率を測定し(Fig.2)、重水素化物の ²H 固体高分解能 NMR スペクトルを測定した。また、軽水素体の誘電率も測定した。

【結果】DSC 測定の結果から、この錯体は結晶溶媒である DMF がないとスピン転移を起こさないということが分かった。Fig. 3 に結晶溶媒として重 DMF を含む $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF-d}_7$ の ²H NMR スペクトルの温度変化を示す。温度が下がるにつれ、だんだんとピーク強度が小さくなっていることが分かる。このスペクトルを解析することにより、DMF は相転移温度以下でも回転運動をしていることが明らかになった。

Fig. 4 に PMAT 配位子の一部を重水素置換した $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT-d}_4)_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ の ²H NMR スペクトル測定の結果を示す。Fig. 3 の DMF-d₇ のスペクトルよりも S/N 比が悪い。これは DMF-d₇ では、重水素が運動していて線幅も細くなるのに対して、PMAT-d₄ では運動性に乏しく、さらに重水素原子が常磁性を持つ鉄イオンにより近いところにあるため、ピークの強度が弱くなったと考えられる。また室温では NMR シグナル強度は比較的強いが、スピン転移温度付近に近づいたがってだんだんと小さくなり、スピン転移点ではシグナルとノイズの区別が付かなくなってしまう。もっと温度を下げていくとまた強度が大きくなってくる。これはスピン転移点付近で HS と LS の相互変換が起こっていることを示している。というのも錯体の 2 つの Fe²⁺イオンの電子スピン状態が $[\text{HS-HS}] \rightleftharpoons [\text{HS-LS}]$ または $[\text{LS-HS}]$ に変化するときそのゆらぎによって電子スピンのスピン格子緩和時間が短くなり、その電子スピンの双極子磁場のゆらぎが、PMAT 配位子の重水素核の緩和時間を短くして、エコー信号強度としては弱くなったと考えられるからである。

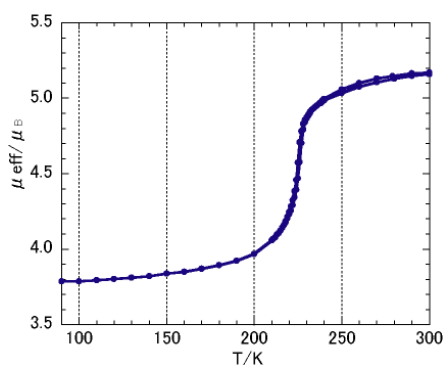


Fig.2 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$
の有効磁気モーメント

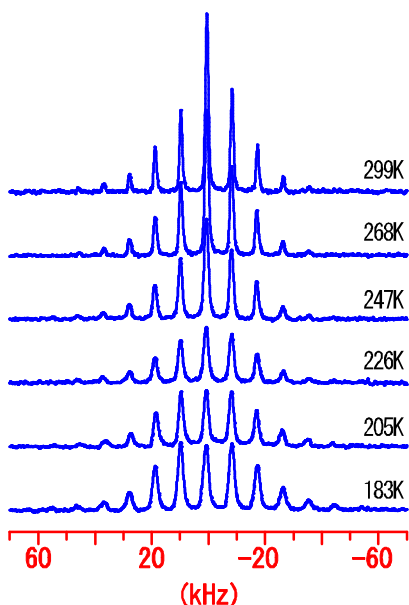


Fig. 3 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF-d}_7$
の NMR スペクトル

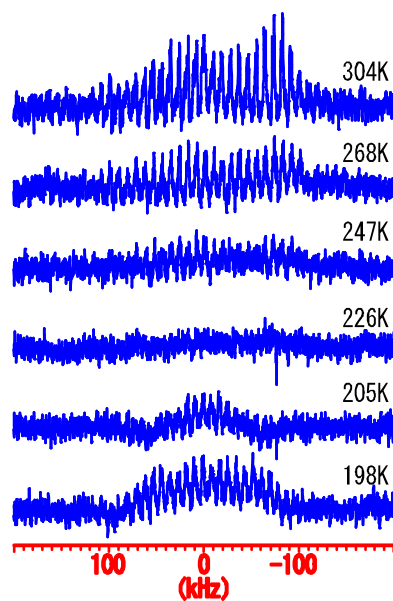


Fig. 4 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT-d}_4)_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$
の NMR スペクトル

誘電率測定を行うことで DMF 分子の回転運動の様子を調べた。室温での回転速度は 250kHz であった。この回転周波数の温度による変化をアレニウスプロットしたのが Fig.5 である。これを解析すると高温側では活性化エネルギーは 37kJ/mol に、頻度因子は 730GHz になった。低温側の方は分子運動の速さが遅く、測定機器の限界もあって、詳しく解析できないが、活性化エネルギーがそれよりも小さいことがわかった。通常の一次相転移では、低温側のほうが活性化エネルギーが高くなるのが一般的なので、これは通常とは違う興味深い結果になった。また、一次相転移ならば、分子運動は転移点前後で急激に変化すると予想していたが、転移点前後で分子運動の速さに飛びがないというのも興味深い点である。

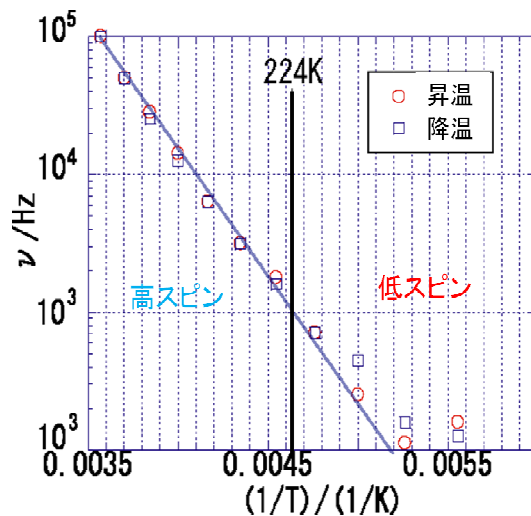


Fig. 5 DMF 分子の回転運動

[1] Marco H.Klingere, Boujemaa Moubaraki, John D.Cashion, Keith S.Murray and Sally Brooker *Chem. Commun.*, (2005), 987-989.

[2] Marco H.Klingere, Boujemaa Moubaraki, Keith S.Murray and Sally Brooker *Chem. Eur. J.* (2005), 11, 6962-6973.