4P050

^{77}Se MAS-NMR 法による

スピンクロスオーバー錯体の相互変換の研究

（北大院・総合化学 [1]，北大院・理 [2]）
○青木　太佑 [1]，丸田 悟朗 [2]，武田 定 [2]

Interconversion of a spin crossover complex studied by ^{77}Se MAS-NMR

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ. [1]
Faculty of Science, Hokkaido Univ. [2])
○Taisuke Aoki [1], Goro Maruta [2], Sadamu Takeda [2]

【序】鉄やコバルトなどの一部の遷移金属を中心とする錯体は、熱や光、圧力によってスピン状態が変化する。これをスピンクロスオーバー（SCO）という。SCO錯体には、大きく分けてabrupt型とgradual型の二種類が存在する。典型的なgradual型は結晶内の高スピン（HS）錯体と低スピン（LS）錯体の熱平衡として説明できるのに対して、典型的なabrupt型は結晶構造の明確な一次相転移を伴うHSからLSの間の変化である。図1に示した[Fe(tzpy)$_2$(NCSe)$_2$]は、3 K幅のヒステリシスを伴う一次相転移を起こし、転移温度±50 Kの範囲で比較的緩慢に有効磁気モーメントが変化する（図2）ことから、abrupt型とgradual型の中間的なSCO錯体であると考えられる。本研究では、相転移温度近傍でのHS錯体とLS錯体の相互変換速度を見積もることを目的とし、^{77}Se MAS-NMR測定を行った。

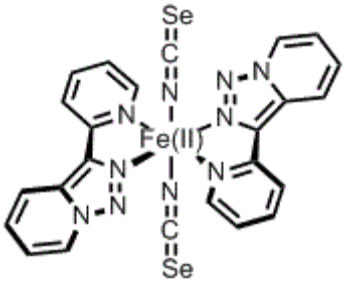

図 1. [Fe(tzpy)$_2$(NCSe)$_2$]

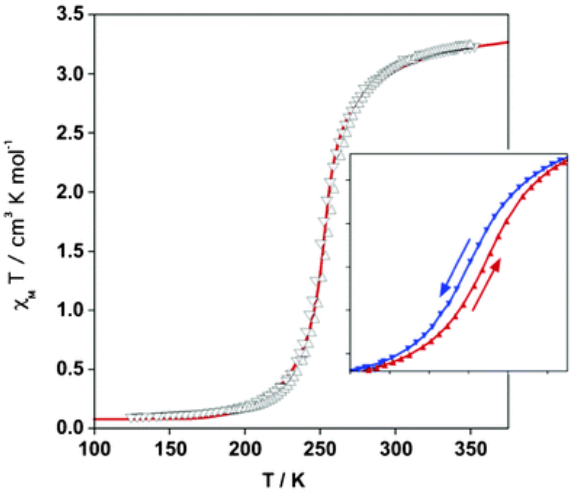

図 2. $\chi_M T$プロット(1)

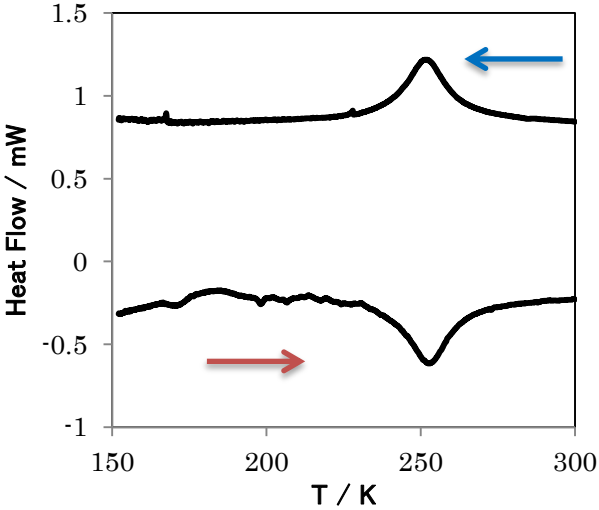

図 3. DSC 測定結果

(1) Zulema Arcis–Castillo, *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, (2013), **15**, 3455–3462.

【実験】[Fe(tzpy)$_2$(NCSe)$_2$]を文献(1)に従って合成した。その後、合成した[Fe(tzpy)$_2$(NCSe)$_2$]がSCO 相転移を起こすことを DSC 測定によって確認した（図 3)。この時に確認した相転移温度を中心として、^{77}Se MAS-NMR 測定を行った。

【結果と考察】相転移温度である 250 K を中心として ^{77}Se MAS-NMR 測定を行ったところ、図 4 のような結果が得られた。図 5 に、高温相と低温相のピークの位置を緑枠で示した。この図より高温相である 360 K 及び 328 K と低温相である 193 K とでは異なる位置にピークが出ていること、試料回転数 8 kHz に対応するスピニングサイドバンドが明確に出ていることがわかる。ここで、図 2 より 328 K 及び 360 K では HS 錯体の、193 K では LS 錯体のフラクションが大きいため、図 5 の高温相に見られるピークは HS 錯体の、低温相に見られるピークは LS 錯体のものである。

224 K～297 K のピークがブロードであることは、HS 錯体と LS 錯体の相互変換と関連付けられる。250 K の NMR スペクトルは非常にブロードであるために、スピニングサイドバンドが確認できない。これはつまり、相転移温度近傍での HS 錯体と LS 錯体の相互変換速度が、高温相や低温相での速度よりも速いからだと考えられる。スピニングサイドバンドが潰れて見えなくなるということは、各ピークの半値全幅がスピニングサイドバンドの間隔よりも大きい、つまり、相互変換速度が試料回転数よりも大きいということである。今回の試料回転数は 8 kHz であるので、相互変換速度が 10 kHz 以上であると見積もることが出来る。また、224 K～297 K のピークには HS 錯体のピークが上向きに、LS 錯体のピークが下向きに出ているが、これらのピークが別々に見えているということは、各ピークの半値全幅はシフト差よりも小さいということである。HS 錯体と LS 錯体のピークのシフト差は 250 K で 733 ppm であり、42 kHz に相当する。ピークの半値全幅は相互変換速度に対応していると考えられるので、相互変換速度は 50 kHz 以下であると見積もることが出来る。以上より、[Fe(tzpy)$_2$(NCSe)$_2$]の相転移温度での HS 錯体と LS 錯体の相互変換速度は 10 kHz～50 kHz であると見積もった。

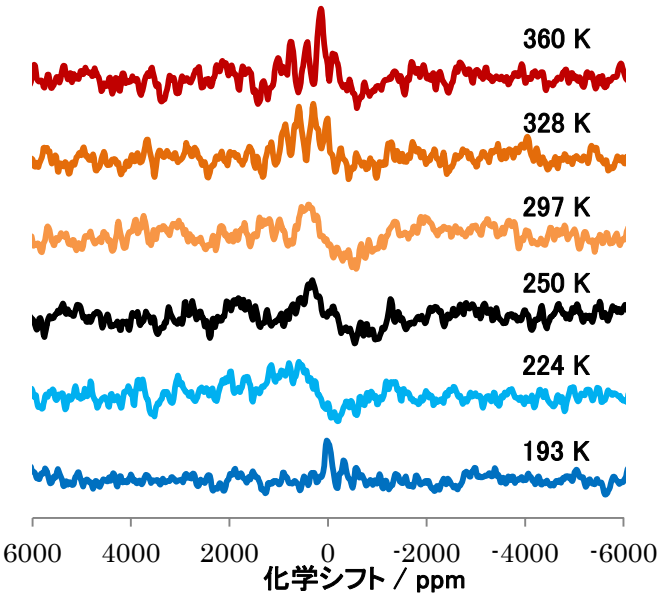

図 4. ^{77}Se MAS-NMR スペクトル

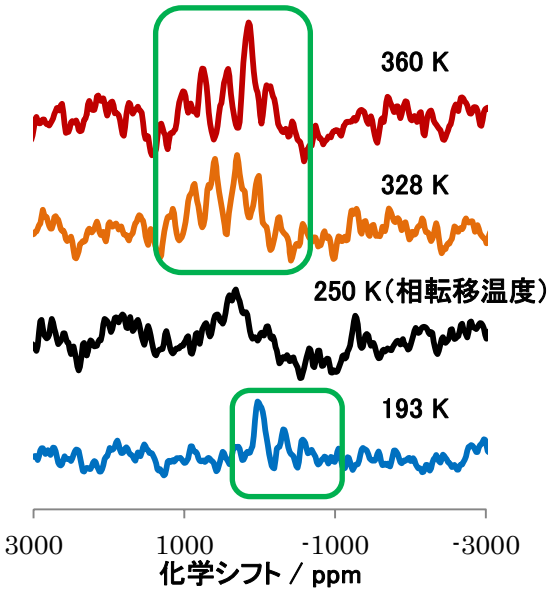

図 5. HS 錯体と LS 錯体のピーク