

固体高分解能 ^{77}Se MAS-NMR 法による

$[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ のスピン状態の相互変換速度の研究

(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 spin state of $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ studied by solid-state high-resolution ^{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。これをスピントロソオーバー (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 錯体と LS 錯体間の変化である。また、これまでの研究から、**abrupt** 型は HS 錯体と LS 錯体の相互変換速度が遅く、**gradual** 型は速いと言われている⁽¹⁾。二価鉄を中心金属とする $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ (図1) は、明確な一次相転移を起こすことがわかっており⁽²⁾、比較的急峻に有効磁気モーメントが変化する (図2) ことから、**abrupt** 型の 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、 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ について ^{77}Se MAS-NMR 測定を行った。

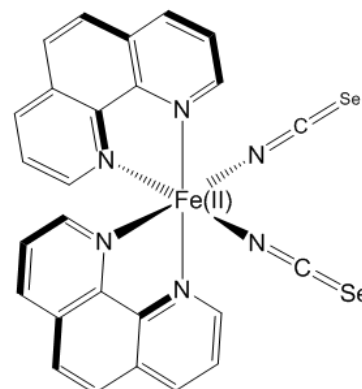


図 1. $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$

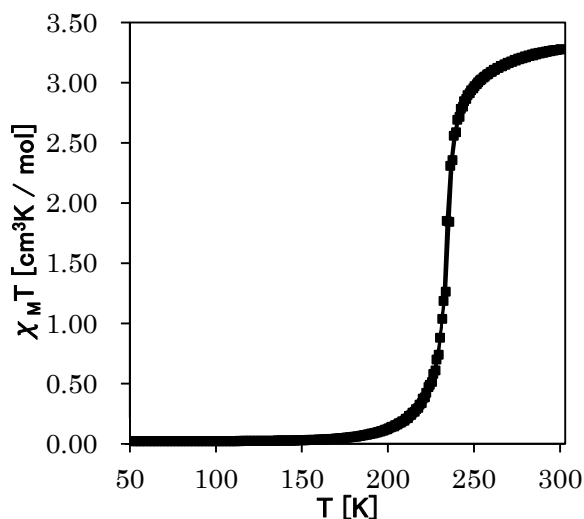


図 2. $\chi_M T \cdot T$ プロット

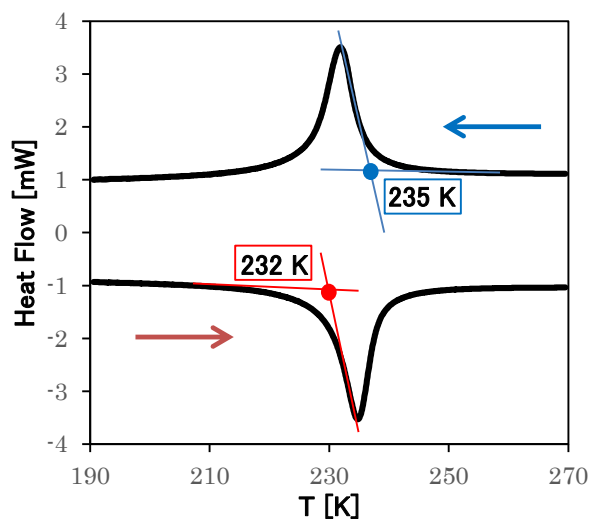


図 3. DSC チャート

(1) M. Nihei, *et. al.*, *Coord. Chem. Rev.*, (2007), **251**, 2606-2621.

(2) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids.*, (1974), **35**, 555-570.

【実験】 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ を文献(3)に従って合成した。その後、合成した $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ が 234 K で SCO 相転移を起こすことを DSC 測定によって確認した (図 3)。 ^{77}Se MAS-NMR スペクトルは、205 K~303 K の温度範囲で、シングルパルス法により測定した (共鳴周波数 57.3 MHz、試料回転速度 8 kHz~9 kHz)。

【結果】 図 4 に ^{77}Se MAS-NMR スペクトルを示す。図 4(i)ではスピニングサイドバンドがはっきりと現れている。上向きのピークと下向きのピークが交互に現れているのは、アコースティックリングを避けるために、FID の取り込み開始を試料回転速度の半周期分遅らせているためである。また、図 4(i)と(vi)では、異なる位置にピークが現れている。図 2 より、相転移温度より高温側の(i)で現れているピークは HS 錯体の、低温側の(vi)で現れているピークは LS 錯体のものと帰属した。次に、HS 錯体と LS 錯体の相互変換速度について以下のように考察した。HS 錯体と LS 錯体のピークのシフト差 Δ に対して相互変換速度が十分に遅いと、HS 錯体 LS 錯体それぞれに由来するピークがシャープに現れる (図 5①)。相互変換速度が速くなるにつれそれぞれのピークはブロードになり (図 5②③)、やがて融合して一つのブロードなピークになる (図 5④)。さらに速くなると融合した一つのピークは段々シャープになり (図 5⑤)、ついには HS 錯体と LS 錯体が時間平均化されたピークがシャープに現れる (図 5⑥)。実測した図 4(iv)ではピークが見えていない。これは、ピークが非常にブロードであり (図 5④の状態に相当)、ノイズに紛れてしまっているためと考えている。235 K における相互変換速度は、HS 錯体と LS 錯体のピークのシフト差 (約 1600 ppm) から約 10^5 s^{-1} に相当する。

【考察】 abrupt 型と gradual 型の中間的な SCO 錯体である $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCSe})_2]$ について今回と同様の測定を行った結果、HS 錯体と LS 錯体の相互変換速度は $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \sim 5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ であった(4)。abrupt 型錯体は相互変換速度が遅く、gradual 型錯体は速いと言われていたため、abrupt 型錯体である $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ の相互変換速度は $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCSe})_2]$ よりも遅い値になると予想していた。しかし実際には速い値であったため、協同性以外にも HS 錯体と LS 錯体の相互変換速度に関わる要因が存在していると考えている。

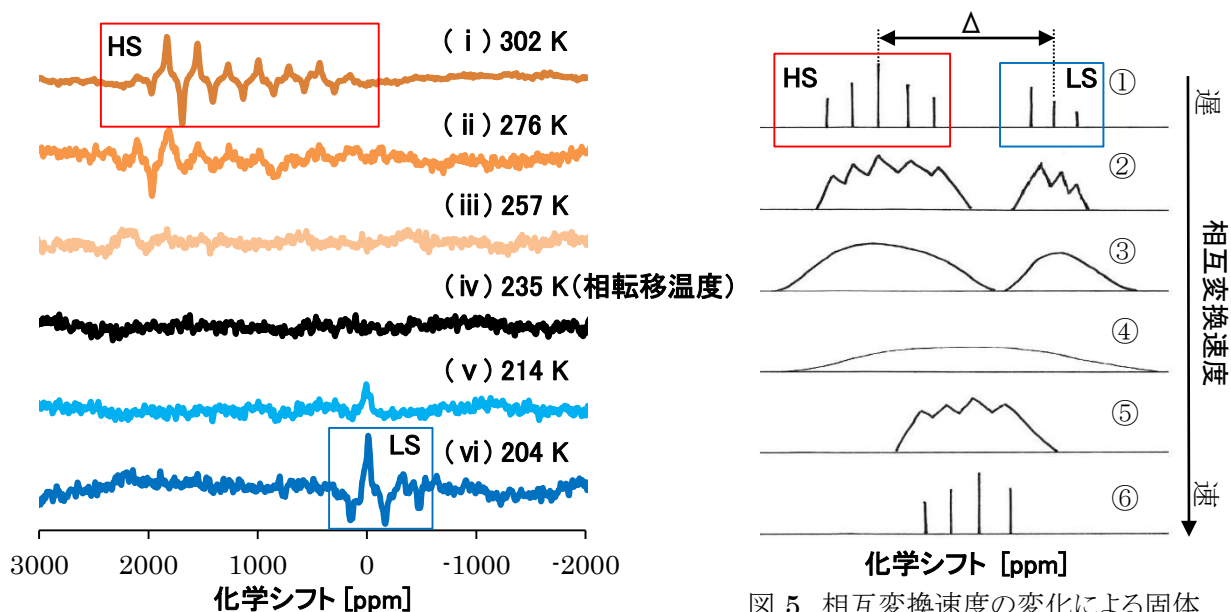


図 4. 固体 NMR スペクトル

図 5. 相互変換速度の変化による固体 NMR スペクトル模式図

(3) W. A. Baker Jr. and H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, (1964), **3**, 1184-1188.

(4) 青木 太佑, 丸田 悟朗, 武田 定, 分子科学討論会 2015, 4P050.