

シアノ磁性錯体である $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.6\text{H}_2\text{O}$ ①は青色の光を照射することにより、図 1 のように Mo^{IV} から一部の Cu^{II} へ電子が移動し $T_c=17\text{K}$ の強磁性体になることが知られている。^{1,2} また 200K まで昇温すると元の常磁性体に戻る。この光による強磁性体への変化は、 Cu^{II} への CN^- イオンの特異な配位構造によると思われるが詳しい構造は不明である。私たちはこれまでに、この物質の常磁性状態における ^{13}C -NMR 測定から超微細結合定数の符合が異なる 2 種類の CN イオンの存在を明らかにしている。³ 光照射による強磁性発現のメカニズムを議論するためには、この物質の銅の局所構造を明らかにすることが重要であると考えている。

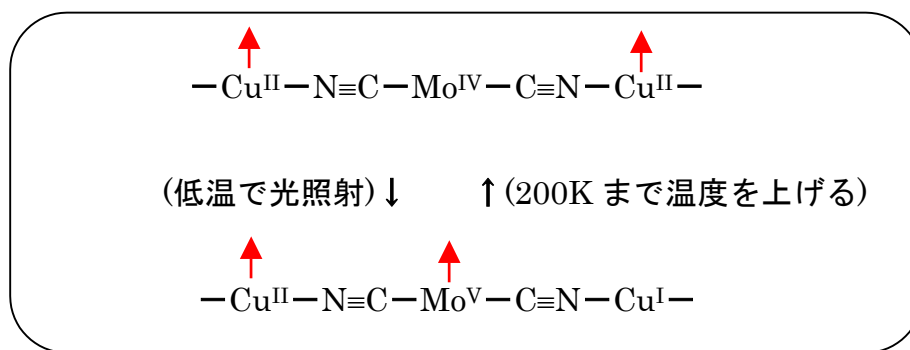


図 1

本研究では構造が既知である下記の関連物質の CN イオンの ^{13}C -NMR スペクトルから求まる超微細結合定数と配位構造との関係を調べることにより、①の局所構造を推測することを目的とした。測定に用いた試料は、 CN^- イオンを $^{13}\text{CN}^-$ イオンに置換して文献に報告されている方法で合成した。



図 2 のように CN^- が Fe^{II} に平面四配位で結合していることがわかっていて Fe 錯体②と、それと同様の構造を持つと考えられている Mn 錯体③について ^{13}C -NMR のシフトの温度変化を測定した(図 3)。直線の傾きから超微細結合定数(hfcc)を求めたところ、Fe, Mn 錯体ではそれぞれ $\text{hfcc}=+4.9, +2.3\text{MHz}$ と、正の hfcc のみが現れた。一方、Cu 錯体①における 2 種類の hfcc はそれぞれ $\text{hfcc}=+19, -2.0\text{MHz}$ であるが、Fe 錯体②・Mn 錯体③ともに正の超微細結合定数を与えていることから、Cu 錯体①における CN^- の 2 種類の配位構造のうち、 $\text{hfcc}=+19\text{MHz}$ を与えている構造は平面四配位的な構造をとっていると考えられる。次に Cu 錯体①で $\text{hfcc}=-2.0\text{MHz}$ となる CN^- イオンの配位構造を解明するために下記の物質について調べた。

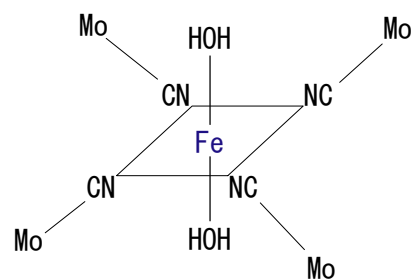


図 2

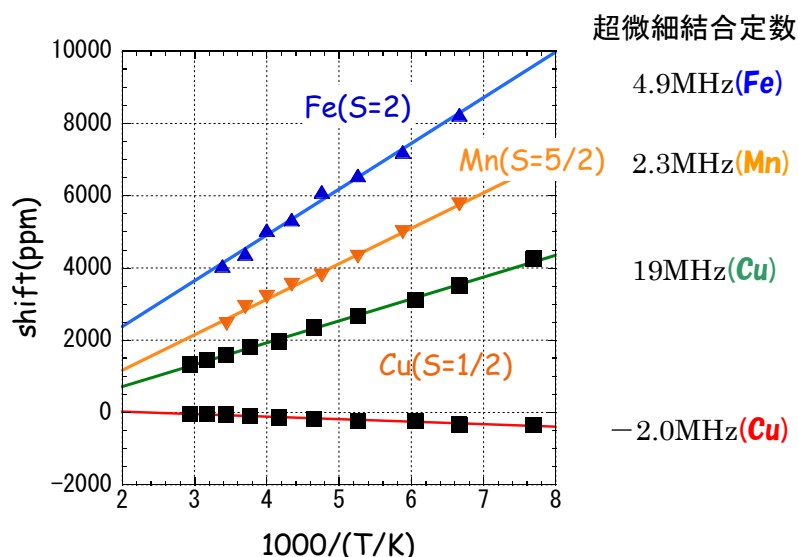


図 3

$M^{II}[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
におけるシフトの温度変化
($M=\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

【 $[\text{Cu}^{II}(\text{bipy})_2]_2[\text{Mo}^{IV}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ④】

図 4 の模式図で示すようにこの物質④の Cu の配位構造は三方両錐型で $\text{Cu}^{II}-\text{NC}-\text{Mo}$ がエカトリアルで結合している。 ^{13}C -MAS NMR スペクトルを測定したところ、銅と直接結合していると考えられる CN^- では $h_{\text{fcc}} = -0.79\text{MHz}$ と負の値になることがわかった。このことから①の負の h_{fcc} を与える Cu^{II} 周りの CN^- の配位構造は三方両錐型に近いものであると推定した。

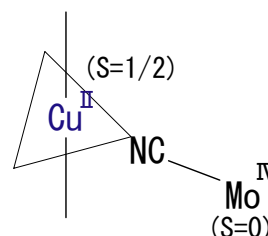


図 4

【 $[\text{Cu}_2(\text{tren})_2]^{13}\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ ⑤】

この物質の Cu 周りの配位構造も三方両錐型であるが、④とは異なりアキシアルで CN^- イオンが Cu に結合している。この物質⑤について ^{13}C -NMR スペクトルを測定したところ、スペクトルの温度変化はほとんどみられなかった。

上記の関連物質では、いずれも Cu^{II} 側から CN イオンの C に染み出すスピンの影響をみてきたが、光照射により生成した①の $\text{Cu}^{II}-\text{NC}-\text{Mo}^V$ の強磁性相互作用を考えるためには Mo 側から C に染み出すスピンの影響を調べるのが重要と考え、次の物質について測定を試みた。

【 $\text{K}_4[\text{Mo}^{IV}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⑥】

Mo^{IV} はスピン $S=0$ であるが、この物質は紫外領域の光を照射することにより $\text{Mo}^{IV}(S=0) \rightarrow \text{Mo}^V(S=1/2)$ へと変化する。この性質を利用して、紫外領域の光を照射した⑥について ^{13}C -NMR スペクトルの測定を行った。スペクトルは線幅が広く、温度変化はほとんど見られない。これは CN^- イオンに複数の CN サイトがあり、これらの信号が重なり合っているためと考えられる。

(1) S. Ohkoshi et al., Synthetic Metals, 2001, 122, 523-527.

(2) G. Rombaut et al., Inorg. Chem., 2001, 40, 1151-1159.

(3) 石山洋樹ほか, 分子構造総合討論会, 2002, 2p081.