

固体高分解能 ^{15}N -NMR による 常磁性固体の磁氣的局所構造解析

(北大院理) ○村上裕太, 丸田悟朗, 武田定

【序】常磁性固体において高分解能 ^{15}N -NMR は、 ^{15}N の存在比が小さいこと(0.37%)や共鳴周波数が小さいため(プロトンの 1/10)、感度が低く測定が難しいと考えられていたため、測定例は少ない。しかし、実際に測定してみると観測可能な物質も少なくなく、N を含む磁性物質の研究に有用である。そこで本研究ではそれを用いて、常磁性固体の窒素周辺の電子スピン分極ネットワークやアンモニウム塩混晶系の磁氣的局所構造を明らかにすることを目的とした。

【実験】本研究でとりあげる物質の合成に関しては既に報告されている⁽¹⁾⁻⁽²⁾。現在以下に示す **1-4** を得ており、**5** に関しては合成中である。常磁性固体の高分解能 ^{15}N -MAS-NMR 測定は、Bruker 社製 DSX-300 を用いて行った。ジルコニア製の外径 4mm ローターを用いた。すべて天然存在比のままの試料を測定した。

1. $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ (M=Ni,Cu) …タットン塩
2. NH_4MnF_3
3. $(\text{NH}_4)_2\text{CuF}_4$
4. $(\text{NH}_4)_2[\text{M}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ (M=Ni,Cu)
5. $\text{M}_2(\mu-\text{H}_2\text{O})(\mu-\text{OAc})_2(\text{Im})_4(\text{OAc})_2$ (M=Mn,Co,Ni) Im=imidazole

【結果と考察】測定したスペクトルの例として、 Mn^{2+} ($S=5/2$), Cu^{2+} ($S=1/2$), Ni^{2+} ($S=1$)などの、遷移金属イオンを含む塩の ^{15}N -MAS-NMRスペクトルを、図1に示した。(a), (b)の塩では、ピークは、反磁性のアンモニウム塩のピーク(約-356ppm; ニトロメタン基準)から、大きくシフトした位置に観測された。この大きなシフトは、遷移金属イオンの不対電子が、 $\text{M}-\text{F}\cdots\text{H}\text{N}\text{H}_3$ の水素結合を介して、窒素原子のs軌道の電子スピンを分極するためと考えられる。それに対して、タッ

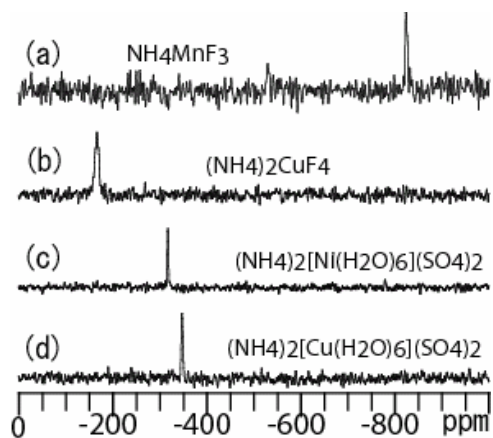


図1 ^{15}N -NMR スペクトル

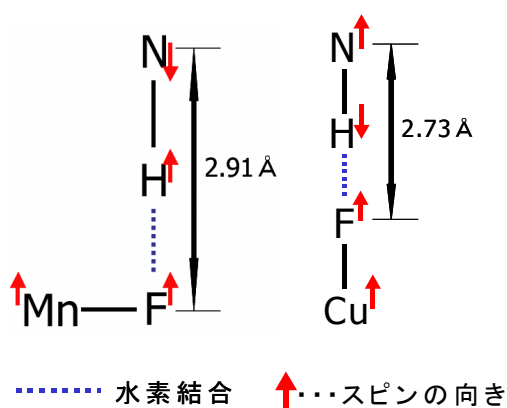


図2 スピン分極ネットワーク

トン塩(図1のc, d)では、反磁性シフトからの変化は比較的小さい。これは、この結晶では、 $[M(H_2O)_6]^{2+}$ と NH_4^+ の間に SO_4^{2-} が介在しているためと考えられる。観測されたシフトから超微細結合定数(A)を計算することにより、図2に示すようなスピン分極ネットワークが明らかになった。なお、タットン塩に関しては、 SO_4 を介することからAの値は小さくなり、Mの対電子は窒素核にあまり大きな影響を与えないと言える。今後は窒素を豊富に含み、かつ ^{15}N -MAS-NMR測定された例がない5についても同様にスピン分極ネットワークを明らかにしていきたい。

また、タットン塩は混晶をつくることが知られている。その局所的な磁氣的構造を調べるために4の ^{15}N -MAS-NMRスペクトルを測定した。Cu塩に関しては、 $0.2 \leq x \leq 0.9$ の組成において、-359, -353, -347ppmにピークが観測された。-359ppmはZn塩、-347ppmはCu塩のシフトに等しい。これらのピーク強度の組成依存性を図3実線に示す。点線は-359ppmを図3のように2つのピークが重なっていると仮定したときの理論曲線であり、この時に実験結果を定性的に説明できる。図3のようにNの周りには水素結合で結ばれた $M(H_2O)_6^{2+}$ が3個存在する。図3から、Cu塩(peak:-347ppm)の1つのCuがZnに置き換わると、窒素が感じる磁氣的環境が変わる(peak:-353ppm)のに対し、Zn塩(peak:-359ppm)の1つのZnがCuに置き換わっても、窒素が感じる磁氣的環境は大して変わらない(1ppmも変化しない)と考えられる。この違いは、Cuイオンの持つヤーンテラー効果に基づくと考えられる。Crイオンはヤーンテラー効果のため磁氣的な局所構造を大きく変化させることがわかっている⁽³⁾。Cuもこれと似ていると思われる。従って、ヤーンテラー核のCuだけを含む塩で1部がZnに置き換わるだけで磁氣的な局所構造は大きく乱されると考えられる。

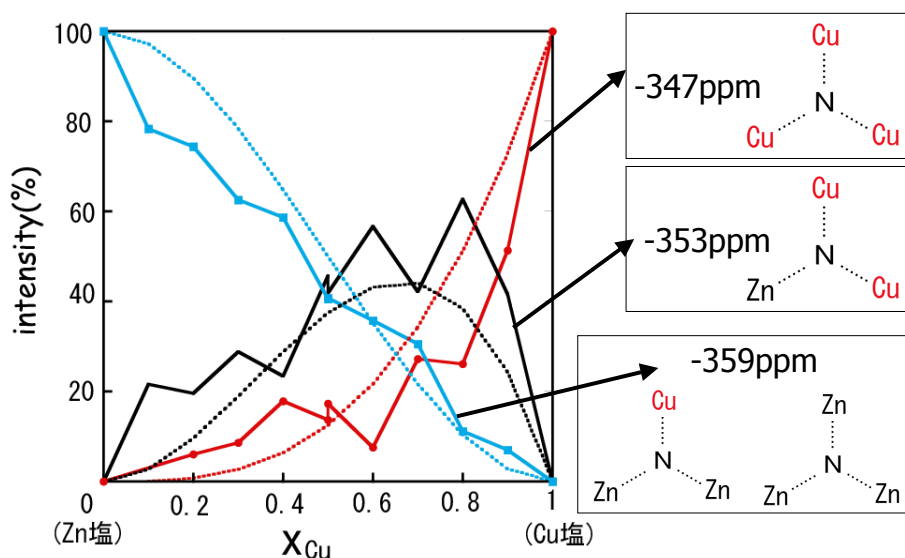


図3 Cu-Zn系シグナル強度プロット

(1)F.A.Cotton ; L.M.Daniels *Inorg. Chem* 1993,**32**,4861-4863

(2)B.H.Ye ; I.D.Williams ; X.Y.Li *J.Inorg.Biochem* 2002,**92**,128-136

(3)M.A.Araya ; F.A.Cotton *Inorg. Chem.* 1993,**32**,4853-4860