

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550003

研究課題名(和文) 金属錯体のスピン転移と格子欠陥：固体高分解能NMRによるキャラクタリゼーション

研究課題名(英文) Spin Transition and Crystal Defects in Coordination Compounds: a Solid-State High-Resolution NMR Study

研究代表者

丸田 悟朗 (Goro, Maruta)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00333592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオンと有機物からなる固体物質のうちで、温度を上げ下げすると電子が(1)電子軌道の間か、(2)金属イオンと炭素原子の間か、(3)結晶内で規則正しく並んだ金属イオンの間か、を飛び移ってその磁気的性質を大きく変える物質について研究しました。電子が飛び移ると分子やイオンが少し変形するのですが、この研究では、その変形の様子をNMRという装置で分析できることを示しました。さらにこの分析法を応用して、これまでの分析法では測定するのが難しかった、電子の飛び移りの頻度を測定することに成功しました。

研究成果の概要(英文)：Changes in temperature of a solid material containing metal ions may cause electron jump between (1) atomic orbitals in the metal ion or (2) the metal ion and carbon atoms or (3) metal ions arranged in the crystal, which in turn causes a drastic change in the magnetic property of the solid.

This research has showed that the electron jump can be detected using the accompanying alterations in molecular shape and in ionic size with a commercially available apparatus called NMR spectrometer. With this method, we have succeeded in measuring the frequency of an electron jump, which is difficult to measure by other experimental methods.

研究分野：物理化学

キーワード：固体高分解能NMR スピン転移 格子欠陥 金属錯体 原子価互変異性 スピントスオーバー 電荷移動相転移 プルシアンブルー

1. 研究開始当初の背景

(1) **電荷移動相転移**：大きなヒステリシスを伴うプルシアブルー類似体 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x \cdot z\text{H}_2\text{O}$ のスピントランスに関する研究が、多くの研究グループによりなされていた。興味深いことは、合成条件によってFe およびRb の欠損した組成のものが生成し、その欠損量により相転移温度とヒステリシスの幅が変化することである。また、室温で $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の他に $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ が共存する試料や、逆に低温相でも“格子欠陥”として $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ が残る試料なども知られていた。

(2) **スピントランスオーバー錯体**：一方、そのような格子欠陥がないにもかかわらず、相転移点の前後でだけ格子欠陥が現れる系がある。急峻(abrupt)型と呼ばれるスピントランスオーバー(SCO)錯体がそれである。この相転移点付近の温度で、高スピン(HS)相の中に低スピン(LS)錯体が、LS 相の中にHS 錯体が見出されることがある。これらは、それぞれの相の中に現れた“不純物”または“欠陥”と見なすことができ、これらの欠陥の濃度がある一定値を超えると相転移がおこる、というシナリオでSCO 現象が説明できると申請者は考えた。

(3) **原子価互変異性**：SCO 現象と良く似た現象に遷移金属錯体の原子価互変異性（幾何構造が同じで電子状態が異なる互変異性：以下VTと略す）がある。これらのVT 錯体は、SCO 錯体と同様に急峻型と緩慢(gradual)型に大別できる。申請者は、以前の研究において、SCO 錯体と同様に、VT 錯体の相転移点付近の温度領域で“不純物”または“欠陥”とみなせる異性体が現れることを見出した。

2. 研究の目的

(1) 異種金属イオン間の電荷移動に起因する金属錯体結晶の相転移温度、とくにヒステリシスの幅、を支配する格子欠陥の正体を明らかにする。

(2) 金属イオンと配位子の間の電荷移動、またはスピントランスオーバー現象に起因する金属錯体結晶の、相転移点付近の温度領域に現れる“異性体”の正体を明らかにする。

3. 研究の方法

以下に示す既知物質および適宜それらを同位体標識した試料を合成する。必要に応じて他の既知物質や新規物質を合成する。

(1) プルシアブルー類似体 $\text{A}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (A=Rb,Cs)

(2) 鉄二核錯体 $[\text{Fe}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$

(3) オルトベンゾキノン錯体 $\text{Co}(\text{DBBQ})_2(\text{py})_2 \cdot 0.5\text{py}$

固体高分解能 1H-, 2H-, 10B-, 11B-, 13C-, 15N-, 19F-, 23Na-, 87Rb-, 133Cs- NMR スペクトルを +100 °C ~ -100 °C の温度範囲で測定する。必要に応じて、電子状態計算(分子または結晶)、熱分析(DTA/TG, DSC)、その他の物性測定(磁化率など)を行う。

4. 研究成果

(1) 電荷移動相転移

① プルシアブルー類似体 $\text{A}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (A=Rb,Cs)は、大きなヒステリシスを伴う電荷移動相転移を示す、不定比化合物である。A=Rbのルビジウム塩については、 $x=1, y=1, z=0$ および $x=1, y=1, z=1$ の量論組成の化合物の合成方法が知られている。本研究では、これまで合成が困難とされてきたA=Csのセシウム塩の $x=1, y=1, z=1$ の組成に近い化合物の合成方法を確立し、良質の結晶を得ることに成功した。

② このセシウム塩について相転移温度、磁気的性質、誘電的性質、熱的性質、および赤外分光特性を調べたところ、ルビジウム塩とほぼ同様の性質を示すことを明らかにした。ルビジウム塩との大きな違いは、電荷移動相転移温度とその転移エンタルピーである。興味深いことに転移エントロピーはルビジウム塩

とほぼ一致していた。この実験結果から、ルビジウムとセシウムのイオン半径の違いが結晶中のイオンの感じるポテンシャルを変化させるために、電荷移動相転移温度に顕著な違いが現れると結論した。

③プルシアンブルー類似体の格子欠陥の多寡や電子スピン密度分布を、 ^{87}Rb または ^{133}Cs をプローブとする固体NMRスペクトル測定によって調べることができることを示した。とくに電荷移動相転移前後で、アルカリイオンに誘起される電子スピンの符号が逆転することを初めて見出した。密度汎関数理論に基づいた量子化学計算を行い、アルカリイオンにスピンが誘起される機構について議論し、さらにアルカリイオンを介した磁氣的相互作用について検討した。

(2) スピנקロスオーバー錯体

①鉄二核錯体 $[\text{Fe}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ は224Kで[HS-HS]から[HS-LS]へ急峻型のSCOを起こすことが報告されている。急峻型SCO錯体の相互変換速度は、メスバウアー分光法では測れないほど遅いことが知られており、この錯体もまたそうであると報告されている。本研究では配位子PMATのアミノ基を重水素標識した試料の2H-MAS NMR スペクトルの温度依存性を測定し、相転移温度付近では、NMRで観測できる程度の速さで [HS-HS]と [HS-LS]の相互変換が起きていることを明らかにした。ただし、測定されたNMRスペクトルの形状は複雑で、かつS/N比も低かったために、変換速度を定量的に求めることはできなかった。

②変換速度の温度依存性を定量的に求める目的で、 $[\text{Fe}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ の2H NMR スペクトルのS/N比を向上させるために、マイクロNMRコイルを用いた単結晶NMR測定を計画した。しかし、NMR測定に適した良質の結晶を得ることができなかったため、当初の目的であった、相転移点近傍にのみ現れる

異性体の状態分析は、断念せざるを得なかった。

③2H-NMRスペクトルが解析不能ほどに複雑になるのは、核スピン量子数が1の2Hには四極子相互作用があるためである。そこで、核スピン1/2の ^{77}Se をプローブとするなら、スペクトルが単純になって解析が可能になると考え、次にセレノシアン酸イオン NCSe を配位子として持つ鉄(II)錯体に着目した。ただし相転移点近傍にのみ現れる異性体の状態分析は、それでも困難であると考え、まずは急峻型と緩慢型の間ぐらいの協同性を示すSCO錯体 $\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCSe})_2$ について ^{77}Se MAS-NMRスペクトルを測定した。測定結果を解析したところ、HS錯体とLS錯体のモル分率が同程度になる250K付近で、相互変換速度を10-50kHzと見積もることに成功した。この相互変換速度は、メスバウアー分光法では測定が事実上不可能なほど遅い変換速度であり、また、この錯体について良質な固体高分解能 ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N NMRスペクトルを測定することは困難であると考えられるので、この変換速度の測定は ^{77}Se をプローブとすることで初めて可能になったといえる。

(3) 原子価互変異性

①オルトベンゾキノンとコバルトからなる金属錯体には、配位子と金属イオンの間で電子のやり取りが起こるVT錯体となるものが多数報告されている。本研究ではそのうちの一つ、 $\text{Co}(\text{DBBQ})_2(\text{py})_2 \cdot 0.5\text{py}$ のtertブチル基を選択的に重水素化した試料の2H MAS-NMR スペクトルの温度依存性を測定することにより、このコバルト錯体の電子状態とVTの動的構造とを明らかにすることを目的とした。測定されたNMRスペクトルはきわめて複雑な温度依存性を示し、解析不能かと思われたが、部分重水素化した試料を合成し、これのNMRスペクトルを測定することにより、NMRピークの帰属をすることができた。ピークの温度

変化の解析結果に基づいて、錯体の電子状態とVTの動的構造について議論した。

② Co(DBBQ)₂(py)₂のVTが、結晶溶媒の含有量によってどのように変化するかを調べた。これまでに報告のない、錯体1分子当たり2個のピリジンを結晶溶媒として含む結晶を新たに見出し、その結晶構造を明らかにした。選択的重水素置換した試料の2H MAS-NMR測定により、2個のピリジンを含む結晶(2py結晶)中の分子ダイナミクスが、既報の錯体1分子当たり0.5個のピリジンを結晶溶媒として含む結晶(0.5py結晶)中のそれと大きく異なることを見出した。また0.5py結晶では結晶中のコバルト錯体のうち半数の錯体がVTを起こすことが報告されているが、本研究で新規に合成された2py結晶ではVTを示さないことを明らかにした。同じ錯体でもVTを起こす場合と起こさない場合があることについて、0.5py結晶と2py結晶の結晶構造に基づいて議論した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 8 件)

- ① 佐藤詩乃、金田恭兵、丸田悟朗、武田定
結晶溶媒の異なるコバルト錯体の原子価互変異性
第8回分子科学討論会 2014 東広島
2014年09月21日～2014年09月24日
広島大学 (広島県・東広島市)
- ② 青木太佑、丸田悟朗、武田定
77Se MAS-NMR 法によるスピントロオーバー錯体の相互変換の研究
第8回分子科学討論会 2014 東広島
2014年09月21日～2014年09月24日
広島大学 (広島県・東広島市)
- ③ 丸田悟朗、武田定
固体高分解能 NMR でみる TEMPOL のスピン密度
分子科学討論会 2013 京都
2013年09月24日～2013年09月27日
京都テルサ (京都府・京都市)
- ④ 佐藤詩乃、金田恭兵、丸田悟朗、武田定
固体高分解能 2H MAS-NMR 法によるコバルト錯体結晶の原子価互変異性挙動の研究
分子科学討論会 2013 京都

2013年09月24日～2013年09月27日
京都テルサ (京都府・京都市)

- ⑤ 中西匠、丸田悟朗、武田定
高分解能固体 NMR で見る AMn[Fe(CN)6](A=Rb,Cs)の電荷移動相転移
日本化学会第93春季年会
2013年03月22日～2013年03月25日
立命館大学 (滋賀県・草津市)
- ⑥ 丸田悟朗、中西匠、武田定
アルカリ金属イオンを介した磁氣的相互作用に関する理論的研究
分子科学討論会 2012 東京
2012年09月18日～2012年09月21日
東京大学 (東京)
- ⑦ 中西匠、丸田悟朗、武田定
固体 NMR によるアルカリ金属イオンを介する磁氣的相互作用の研究
分子科学討論会 2012 東京
2012年09月18日～2012年09月21日
東京大学 (東京)
- ⑧ 野間洋人、景山義之、丸田悟朗、武田定
鉄二核スピントロオーバー錯体の動的挙動の解明
分子科学討論会 2012 東京
2012年09月18日～2012年09月21日
東京大学 (東京)

6. 研究組織

(1)研究代表者

丸田 悟朗 (MARUTA, Goro)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：00333592

(2)研究協力者

景山義之 (KAGEYAMA, Yoshiyuki)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：90447326