

キラル Cu(II)-Cr,W(VI) 配位高分子の長距離ビシナル効果 Long-range vicinal effect of chiral Cu(II)-Cr,W(VI) coordination polymers

林 直志¹、秋津 貴城¹
¹ 東理大理

近頃、金属錯体の固体構造・物性分野において、特有の磁性などの観点から、キラリティーが注目されている。古くから金属錯体の立体化学に特有なキラリティーとして、六配位八面体型配位構造の金属周りの Δ 、 Λ -光学異性体が知られている。さらに、有機配位子の不斉炭素周りのR, S-光学異性が不斉源となり、キラルでない中心金属のd-d遷移領域にCDスペクトルを示す、ビシナル(隣接)効果が知られている。結晶や超分子集合状態での分子配列にキラリティーを生じる例もある。このように、金属錯体結晶のキラリティーの超分子的な階層性や、それに基づく電子物性、とりわけ電気双極子遷移と磁気双極子遷移が関与するキロプティカル特性(光学的性質)は、新たな視点で検討すべき課題が多く残されている。

そこで今回、我々はキラル配位高分子のジアステレオマー錯体 $[\text{CuL}_2][\text{M}_2\text{O}_7]$ (L = 1,2-diaminocyclohexane および *N*-メチル誘導体、(1R,2R)体ならびに trans 体; M = Cr and W) をいくつか合成し、同定(収率、IR)、構造(XRD)ならびに電子状態(拡散反射スペクトル、固体CDスペクトル、XAS)に関する比較研究を系統的に行った。

このうちキラル結晶の固体CDについては、酸素架橋を隔てた $[\text{CuL}_2]^{2+}$ 部位の有機配位子の(1R,2R)不斉炭素を不斉源とするビシナル効果によるピークを、アキラルでd-d遷移を示さない $[\text{M}_2\text{O}_7]^{2-}$ 部位のCT遷移領域で観測することに成功した。このピークは、M を Cr から W に置換することで、合理的なシフトを示した。

ポスターでは、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学実験施設BL-8B(粉末XRD。フレキシブルな $[\text{CuL}_2]^{2+}$ 部位の Jahn-Teller 歪みと結晶格子の構造温度変化)及びBL-19B(軟X線XAS。 $[\text{CuL}_2]^{2+}$ 部位の Cu(II)原子価状態の保持確認)ビームラインでの評価結果等についても紹介する。