

銅を含む金属錯体からの複合金属酸化物の合成

Preparation of bimetallic metal oxides from metal complexes containing copper

林 直志¹、小林 真貴²、江原 智²、園木 聡¹、秋津 貴城^{1,2}

1東理大院総合化学、2東理大理

前回の PF シンポジウムで我々は、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)効果に着目して、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)に関して報告した。そこで今回、こうした前駆体金属錯体結晶のキラリティーの超分子的な階層性や結晶や超分子集合状態での分子配列が、金属イオンの均一で規則正しい空間的配列によって、焼成後の複合金属酸化物の結晶構造や電子物性(価数・磁性・光学的性質)を向上させることを期待して、銅を含む金属錯体からの複合金属酸化物の合成と構造や物性評価を行った。

前駆体金属錯体としては、 $[\text{CuL}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]$ 、 $[\text{CuL}_2][\text{還元型 Mn12 核クラスター}]$ 、 $[\text{CuL}'_2][\text{還元型 Mn12 核クラスター}]$ 等 (L=(1R,2R)-diaminocyclohexane, L'=N-ethylethylenediamine。それぞれ CuCrB、RRCuMnB、NECuMnB)を合成し、同定(収率、IR)、結晶構造(XRD)ならびに電子状態(拡散反射スペクトル、いくつかの固体CDスペクトル、XAS、磁性)で同定した。これらをつつばで焼成した後の複合金属酸化物(それぞれ、CuCrA、RRCuMnA、NECuMnA)のIR、拡散反射スペクトル、XRD、XAS、磁性を測定した。

このうち、CuCrB 前駆体では、ジグザグ 1 次元鎖状構造をとり、キラル配位子 L に起因する配位した Cu(II)部位の d-d バンドや Cu(II)と酸素架橋した Cr(VI)部位の CT バンドがCDスペクトルに観測されたが、ごく弱い反強磁性的相互作用が観測されたに過ぎなかった。一方、CuCrA 複合金属酸化物では、IR 及び XRD パターンから有機物部位を失い酸化物に変化したことが確認され、Cu2p_{1/2}と Cu2p_{3/2}XASから Cu(II)(と Cr(VI))の価数は保たれたが酸素配位になった変化が観測され、20 K 付近以下で強磁性が発現した MT 曲線(FC、ZFC 曲線)や、保持力を有する 5 K におけるヒステリシス曲線は幅が認められた。さらに、RRCuMnB、NECuMnB を焼成した RRCuMnA、NECuMnA でも、同様に複合金属酸化物が得られ、多数のマンガンイオンを含むため磁性材料としての機能がより向上することが分かった。このように、バイメタリック・アセンブリー金属錯体からの複合金属酸化物(良質な磁性体)の合成に成功した。