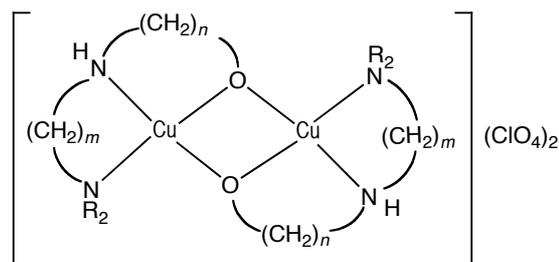


アルコキシド架橋二核銅(II)錯体の磁性と分光学的性質についての理論的解釈

○半田 真¹, 石水勇次¹, 三上沙紀¹, 御厨正博², 三橋了爾², 片岡祐介¹¹ 島根大学大学院総合理工学研究科 (〒690-8504 松江市西川津町 1060)² 関西学院大学理工学部環境・応用化学科 (〒669-1337 兵庫県三田市学園2丁目1番地)

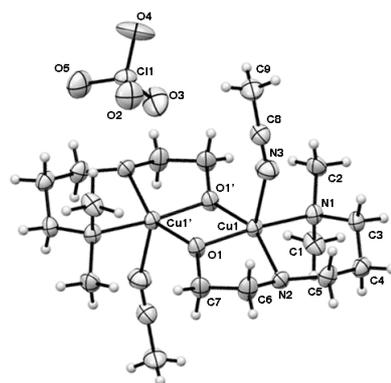
【緒言】酸素架橋を持つ二核銅(II)錯体は、その構造と磁気的性質について広く研究されてきている。我々は、以前、図1に示すアルコキシド架橋二核銅(II)二核錯体について、他の酸素架橋二核錯体と同様に $\angle\text{Cu-O-Cu}$ の角度が大きいほど銅(II)イオン間に働く反強磁性的相互作用 ($-2J$) が大きく、さらにその場合、 $15\sim 18\times 10^3\text{ cm}^{-1}$ のd-d吸収帯に加え、近紫外領域 ($25\sim 28\times 10^3\text{ cm}^{-1}$) に架橋酸素から銅(II)イオンへの電荷移動(CT)吸収帯が観測される

図1. $[\text{Cu}_2(\text{R}-m-n)_2](\text{ClO}_4)_2$ の構造(R = CH₃ and H; m = 2 and 3; n = 2 and 3)

ことを報告している [1]。本研究では、これらの実験結果を検証し、DFT計算により理論的に解釈し直すことを目的とした。

【実験・計算】過塩素酸銅(II)六水和物と配位子 $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ をエタノール中で、*t*-ブトキシカリウムの存在下環流後、得られた青色粉末をアセトニトリルから再結晶することで目的の二核銅(II)錯体 $[\text{Cu}_2(\text{R}-m-n)_2](\text{ClO}_4)_2$ を得た。DFT計算は、汎関数にu-CAM-B3LYPを用い、基底関数として銅原子にはTZVP、その他の原子にはaug-cc-pVDZを用いた。 J 値は、山口らのスピン近似射影法により得られた全エネルギーと S^2 の値を使用し見積もった。励起状態については、Time-dependent DFT計算によりそのエネルギーを求めた。

【結果】図2には、 $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3-3-2)_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ の結晶構造を示す。結晶化の溶媒に用いたアセトニトリルが弱く軸配位しているが ($\text{Cu1-N3} = 2.362\text{ \AA}$)、以前の報告[1]と同様のアルコキシド架橋二核構造であることが分かる。 $\angle\text{Cu-O-Cu}$, J , $\nu_{\text{max}}(\text{CT})$ は、 $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3-3-3)](\text{ClO}_4)_2$ では 98.2° , -230 cm^{-1} , $23\times 10^3\text{ cm}^{-1}$ であり、 $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3-3-2)](\text{ClO}_4)_2$ では 102.14° , -188 cm^{-1} , $27\times 10^3\text{ cm}^{-1}$ であり、 $[\text{Cu}_2(\text{H}-3-3)](\text{ClO}_4)_2$ では 102.94° , -440 cm^{-1} , $28\times 10^3\text{ cm}^{-1}$ であった。 $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3-3-3)](\text{ClO}_4)_2$ の構造パラメータに基づき、DFT計算により求めた J 値は -231 cm^{-1} となり、実験結果を再現できた。しかし、Time-dependent DFT計算により求めた $\nu_{\text{max}}(\text{CT})$ は $18\times 10^3\text{ cm}^{-1}$ となり、さらに $\nu_{\text{max}}(\text{d-d})$ は $25\times 10^3\text{ cm}^{-1}$ となった。これらの計算結果は、可視領域にd-d吸収帯が、近紫外領域に架橋酸素から銅(II)イオンへの電荷移動(CT)吸収帯が現れるという従来の解釈とは異なっており、新たな解釈の必要性を示唆する。

図2. $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3-3-2)_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ の結晶構造[1] M. Handa et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65, 3241.