

カルボン酸誘導体を配位子に用いた二核銅(II)錯体の温度変化やスピン-軌道カップリングによる電子吸収スペクトル変化

(神奈川大)○久蔵 学、森 和亮、田仲 二郎

1. 緒言

我々は、二核銅(II)錯体の電子吸収スペクトルが顕著に温度変化することを見出して、磁化率の温度変化との相関から、低温では、一重項状態が増加することによることを、示してきた。[1] 配位子にアントラセンをはじめ、大きな芳香環を有する二核銅(II)錯体では、低温において、可視部に大きな吸収強度の新しいバンドが出現することを確認し、これらが、配位子の三重項励起状態が、スピン軌道相互作用により、許容になって、出現したものとして、説明した。[2] 今回は、配位子に各種のベンゼン誘導体を用いた二核銅(II)錯体を合成して、電子スペクトルの温度変化を研究した。また室温では見られなかった新たな吸収バンドが 375nm 付近に出現することを確認し、その起源について、重原子を含む配位子を用いて、重原子効果による考察を行った。

2. 実験

2-メチル、2-クロロ、2-ブロモ、2-ヨード安息香酸銅(II)錯体の合成を行い、同定は、単結晶 X 線回折、FT-IR、磁化率測定により、行った。表 1 に X 線構造解析による、ベンゼン環とカルボン酸の回転角の値を示した。安息香酸銅(II)錯体と比較して、オルト位に置換基を有するものはカルボン酸に対して、ベンゼン環が大きくねじれていることを確認した。電子吸収スペクトルの測定は、合成した 4 種に加え、酢酸銅(II)、安息香酸銅(II)、フェニル酢酸銅(II)、ジフェニル酢酸銅(II)錯体の 8 つの銅(II)錯体について行った。溶媒には EPA 溶液を用いた。

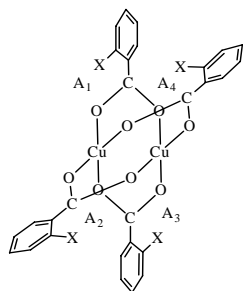


Table.1 The torsion angle of copper(II) complex

	torsion angle			
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
Cu(C ₆ H ₅ COO) ₂	0.0	8.0	0.0	8.0
Cu(C ₆ H ₄ CH ₃ COO) ₂	37.7	27.7	33.5	36.8
Cu(C ₆ H ₄ ClCOO) ₂	42.2	51.6	68.0	46.9
Cu(C ₆ H ₄ BrCOO) ₂	36.0	48.9	36.0	48.9
Cu(C ₆ H ₄ ICOO) ₂	27.5	68.2	27.5	68.2

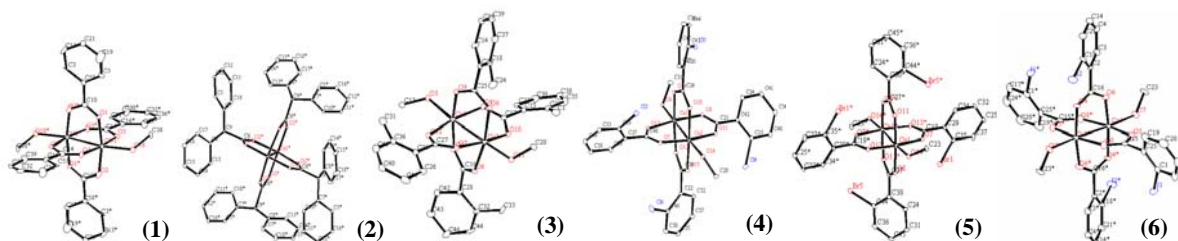


Fig.1 The ORTEP views of copper(II) benzoate(1),diphenylacetate(2), 2-methyl(3),2-chloro(4),2-bromo(5),2-iodo(6)benzoate.

3. 結果と考察

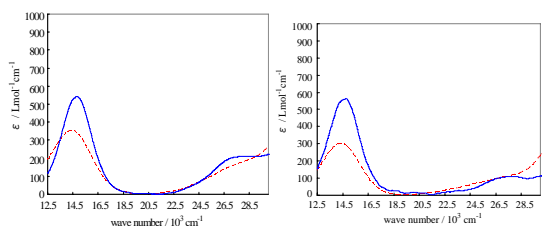


Fig.2 The electronic absorption spectra of copper(II) acetate at 300K(dotted line) and 77.5K(straight line)

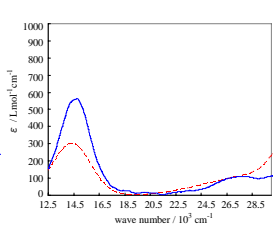


Fig.3 The electronic absorption spectra of copper(II) benzoate at 300K(dotted line) and 77.5K(straight line)

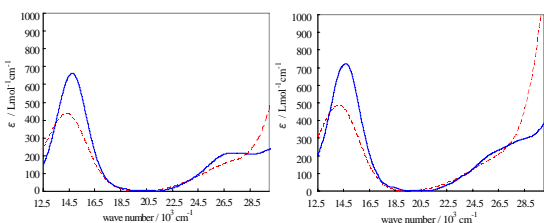


Fig.4 The electronic absorption spectra of copper(II) phenylacetate at 300K(dotted line) and 77.5K(straight line)

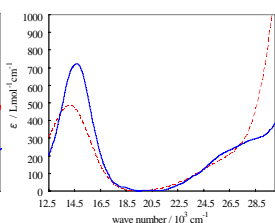


Fig.5 The electronic absorption spectra of copper(II) diphenylacetate at 300K(dotted line) and 77.5K(straight line)

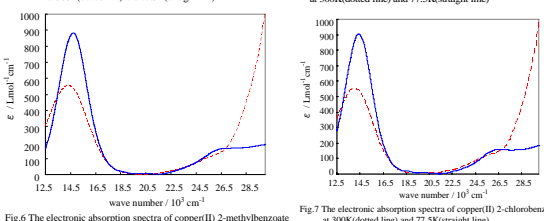


Fig.6 The electronic absorption spectra of copper(II) 2-methylbenzoate at 300K(dotted line) and 77.5K(straight line)

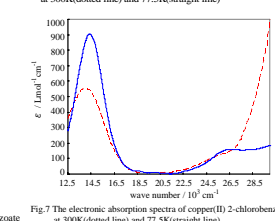


Fig.7 The electronic absorption spectra of copper(II) 2-chlorobenzoate at 300K(dotted line) and 77.5K(straight line)

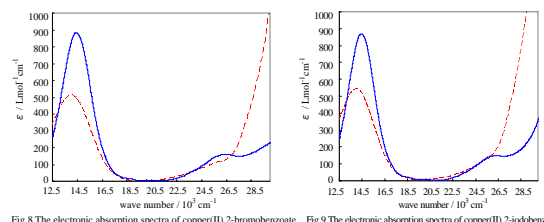


Fig.8 The electronic absorption spectra of copper(II) 2-bromobenzoate at 300K(dotted line) and 77.5K(straight line)

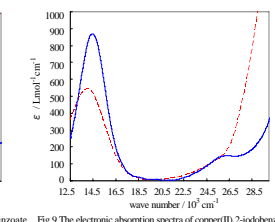


Fig.9 The electronic absorption spectra of copper(II) 2-iodobenzoate at 300K(dotted line) and 77.5K(straight line)

全てのスペクトルにおいて、低温で吸収強度の増加が確認された。可視部の 700nm 付近に現れる吸収バンドは、77K で、 ϵ_{\max} が 1.5 倍程度増加した。また、吸収バンドがわずかに短波長側へシフトした。これらのブルーシフトは、 478.6cm^{-1} (酢酸銅)、 436.0cm^{-1} (安息香酸銅)、 476.5cm^{-1} (フェニル酢酸銅)、 539.2cm^{-1} (ジフェニル酢酸銅)、 422.0cm^{-1} (2-メチル安息香酸銅)、 383.4cm^{-1} (2-クロロ安息香酸銅)、 453.1cm^{-1} (2-ブromo安息香酸銅)、 463.5cm^{-1} (2-ヨード安息香酸銅) のような値で、磁化率測定より導かれる一重項—三重項分裂の値 $2J$ の実測値と近い値になっていることより、今回、測定した銅(II)錯体の強度増加は二核の銅錯体が低温で一重項状態に変化したためと考えられる。また、今回の結果より、ベンゼン環のオルト位に大きな置換基を有する銅(II)錯体が室温、低温ともに、酢酸銅(II)、安息香酸銅(II)、フェニル酢酸銅(II)錯体と比較して強度が大きいことを確認した。これらの強度増加はベンゼン環がカルボン酸に対して、ねじれを生じていることが何らかの影響があると考察している。

Table.2 The absorption intensity of copper(II) complex

		band I (700nm付近)		band II (375nm付近)
		300K	77.5K	77.5K
Cu(CH ₃ COO) ₂	ϵ_{\max}	353	545	210
	f	0.00416	0.00473	0.00280
Cu(C ₆ H ₄ COO) ₂	ϵ_{\max}	300	563	110
	f	0.00282	0.00437	0.00119
Cu(C ₆ H ₄ CH ₂ COO) ₂	ϵ_{\max}	437	663	216
	f	0.00455	0.00481	0.00254
Cu((C ₆ H ₅) ₂ CHCOO) ₂	ϵ_{\max}	484	722	290
	f	0.00598	0.00645	0.00521
Cu(2-CH ₃ C ₆ H ₄ COO) ₂	ϵ_{\max}	555	883	165
	f	0.00660	0.00740	0.00195
Cu(2-ClC ₆ H ₄ COO) ₂	ϵ_{\max}	553	904	160
	f	0.00674	0.00764	0.00200
Cu(2-BrC ₆ H ₄ COO) ₂	ϵ_{\max}	513	883	159
	f	0.00538	0.00652	0.00188
Cu(2-IC ₆ H ₄ COO) ₂	ϵ_{\max}	543	870	148
	f	0.00789	0.00886	0.00212

1) 久蔵, 渡邊, 森, 田仲 日本化学会第 87 春季年会, 3PC-002 (2007)

2) 渡邊, 和田, 森, 田仲 日本化学会第 87 春季年会, 3PC-005 (2007)

3) S. Yamada, H. Nakamura, R. Tsuchida Bull. Chem. Soc. Japan (1957)