

| | |
|---------------|---|
| Title | 塩基性ギ酸銅(Ⅱ)の合成と磁性 |
| Author(s) | 森, 和亮 |
| Citation | 大阪大学低温センターだより. 36 p.5-p.7 |
| Issue Date | 1981-10 |
| oaire:version | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/11515 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

塩基性ギ酸銅(II)の合成と磁性

教養部 森 和 亮 (豊中 5284)

ギ酸銅(II)は、酢酸銅(II)やプロピオン酸銅(II)などと同じカルボン酸銅(II)の仲間であるが、ちよっと変り種である。ほかのカルボン酸銅(II)にはない性質がいくつもあり、化合物の種類が多いこともその一つである。比較的簡単な化合物である上、いろいろな構造をとるので、構造と物性、特に磁性との関係を調べるにはうってつけの材料といえる。

ギ酸銅(II)の中でもっとも有名なのがギ酸銅(II)四水和物である。ギ酸銅(II)は平面構造をしているが、¹⁾それはギ酸が図1-aの形(anti-anti)で銅(II)イオン間に架橋して、二次元的に広がったものである。

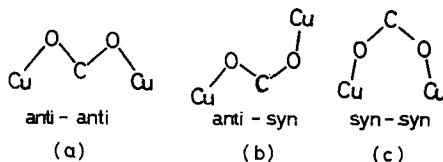


図1. ギ酸銅(II)の結晶中でのCu-O-C-O-Cu配列

ほかのギ酸銅(II)も架橋構造をとることが多くて、anti-syn(図1-b)、syn-syn(図1-c)などの

形でも架橋する。それぞれ、特有の磁性を示し、これまでに、多くの研究結果が報告されている。²⁾³⁾

⁵⁾¹¹⁾ ギ酸銅(II)四水和物のほかに、四水和物を脱水してできる無水物(青色変態)や $\text{Cu}(\text{HCOO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ などでもギ酸はanti-anti架橋である。いずれも反強磁性的な相互作用が銅(II)イオン間にある。²⁾³⁾紺青(royal blue)と呼ばれる無水物も二次元層状構造をしているが、⁴⁾銅(II)イオンはギ酸でanti-syn型に結ばれていて、銅(II)イオン間の磁氣的相互作用は強磁性的である。⁵⁾ギ酸銅(II)-モノ尿素、⁶⁾⁷⁾ $[(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NCS})_2]$ ⁸⁾は酢酸銅(II)~水和物形の二量体構造をしていて、ギ酸は酢酸と同じようにsyn-syn型で架橋している。銅(II)イオン間には反強磁性的な相互作用がある。

新しく3種類のギ酸銅(II)を合成した。⁹⁾いずれも塩基性塩であるが、そのうち $\text{Cu}(\text{HCOO})(\text{OH})$ はギ酸銅(II)四水和物の水溶液を湯浴上で何日間も放置しておくだけでできる。ずぼらでないと合成できないかもしれない。この化合物は青色柱状結晶で、単結晶にもなり、X-線結晶解析ができた。ほかの二つの塩基性塩、 $\text{Cu}_3(\text{HCOO})_2(\text{OH})_4$ ⁹⁾と $\text{Cu}_2(\text{HCOO})(\text{OH})_3$ ^{*}とは $\text{Cu}(\text{HCOO})(\text{OH})$ から合成できる。それぞれ、鮮緑色、淡青緑色のきれいな結晶であるが、残念ながら、これまでのところX-線結晶解析ができるほどの単結晶はできていない。以下3つの塩基性ギ酸銅(II)の磁性について述べてみる。

まずギ酸と水酸イオンとが1:1の割合で結合している $\text{Cu}(\text{HCOO})(\text{OH})$ であるが、磁化率は図2のように温度変化する。⁹⁾ $1/X_A - T$ 曲線からすぐわかるように高温領域ではCurie-Weissの法則($X_A = C / (T - \theta)$)に従う。Weiss定数(θ)は+4.3Kであって、銅(II)イオン間に強磁性的な相互作用のあることを示している。温度を下げてゆくと反強磁性的な相互作用が効果を現わしてきて、ギ酸銅(II)四水和物と同じように遂には反強磁性体に転移する。転移点は2.1.3Kである。図2の挿入

*) W. Mori and M. Kishita

図は転移点の上と下の温度での磁場と磁化との関係を示したものであるが、転移点以下では磁化率が磁場とともに増大しており、spin-flippingの現象がみられる。この化合物の構造は図3の様である。¹⁰⁾ 原子間距離からわかるように銅(II)イオンをO-CH-OとOHとで結んでできた一次元鎖の結合がもっとも強い。OHは一次元鎖間にも架橋して層状構造を作っている。層間の結合は非常に弱くて、結晶に劈開性がある。強磁性的な相互作用がこの化合物では優勢であるので、一次元鎖内

の相互作用は強磁性的なものであらうと思われる。その相互作用はO-CH-OかOHかを通しての超交換相互作用ということになる。ところで結晶解析の結果ではCu-OH-Cuのなす角(ϕ)は 100° である。¹⁰⁾ OHで架橋したCu-OH-Cu形の化合物についてはCu-OH-Cuのなす角と磁氣的相互作用の大きさや種類(強磁性的、反強磁性的)との関係がいろいろ研究されている。¹²⁾ その結果を適用してみると $\phi = 100^\circ$ のときは反強磁性的な相互作用が働くことになる。一方、ギ酸はsyn-syn型で架橋している。これまでの例はsyn-syn型で架橋しているものはすべて反強磁性的な相互作用を示す。ギ酸を通しての交換相互作用の径路(π 径路、 σ 径路)についてはギ酸の炭素に結合した水素のスピンの密度の測定からいろいろ推定されている。⁵⁾ π 径路をとると反強磁性的な相互作用をし、 σ 結合を通しての場合は強磁性的な相互作用をする。NMRの測定の結果、 σ 径路でスピンの伝わっていることがわかった。⁹⁾ したがって、Cu(HCOO)(OH)ではギ酸がsyn-syn型に架橋しているにもかかわらず、これまでの例とは違って強磁性的な相互作用をしているということになる。一次元鎖間にはOHを通して反強磁性的な相互作用があり、反強磁性体への転移と深いかわりがあるはずであるが、くわしい内容については検討中である。次に、Cu₃(HCOO)₂(OH)₄の磁性であるが、磁化率は図4に示すような温度変化をする。高温領域(160K以上)と低温領域(20K以下)でCurie-Weissの式に従う。高温側と低温側のCurie定数(C)の比をみると3個の銅(II)イオン

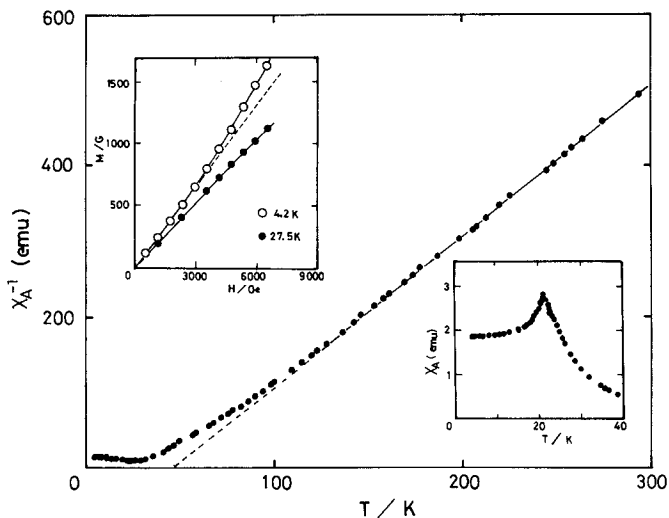


図2. Cu(HCOO)(OH)の磁化率の温度変化と磁化曲線

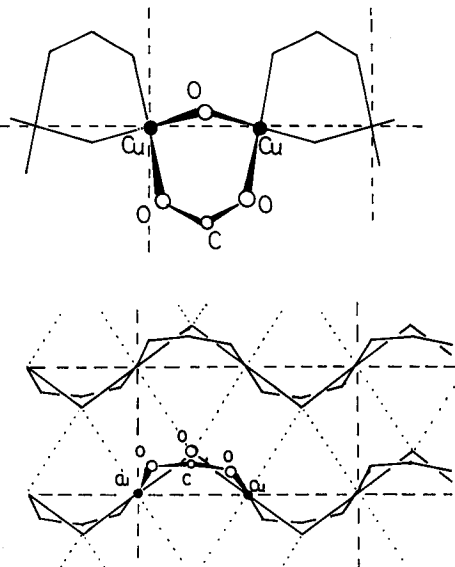


図3. Cu(HCOO)(OH)の結晶構造

がクラスターを作っていることが予想される。図4の実線は直線形三量体(Cu-Cu-Cu)の理論曲線であるが、たしかに実験値(O)とよく一致している。Cu₃(HCOO)₂(OH)₄は直線形三量体構造をしているようである。結晶解析ができないのでギ酸の結合様式はよくわからないが、銅(II)イオンはO-CH-OかOHかを通して反強磁性的に相互作用しているはずである。高温領域ではCu₂(HCOO)(OH)₃の磁化率もCurie-Weissの式に従う*(図4)。θ=+20Kであって、銅(II)イオンの間には強磁性的な相互作用がある。磁化率の値は5.4Kでピークに達するので反強磁性的な相互作用もある。このピークは反強磁性体への転移点と思われるが、もっと低温まで測定しないとわきりしない。

3つの塩基性ギ酸銅(II)はいずれも特徴のある磁性を示し、転移現象もみられるので、比熱、その他の物性との関係も気になるところである。

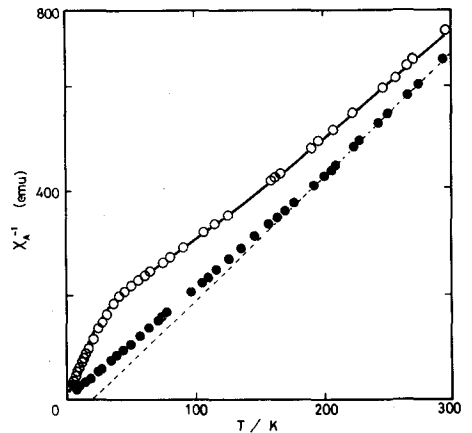


図4. Cu₃(HCOO)₂(OH)₄(O)
Cu₂(HCOO)(OH)₃(●)
の磁化率の温度変化

- 1) R. Kiriyaama, H. Ibamoto and K. Matsuo, Acta. Cryst., 7, (1954) 482.
- 2) R. L. Martin and H. Waterman, J. Chem. Soc., 1959, 1359.
- 3) H. Kobayashi and T. Haseda, J. Phys. Soc. Japan, 18, (1963) 541.
- 4) G. H. Barelly and C. H. Kennard, J. Chem. Soc., 1961, 2289.
- 5) M. Inoue and M. Kubo, Inorg. Chem., 9, (1970) 2310.
- 6) M. Kishita, M. Inoue and M. Kubo, Inorg. Chem., 3, (1964) 237.
- 7) D. B. W. Yawney and R. J. Doedens, Inorg. Chem., 9, (1970) 1626.
- 8) D. M. L. Goodgame, N. J. Hill, D. D. Marsham, A. C. Skapski, M. L. Smart and P. G. H. Throughton, Chem. Commun., 1969, 629.
- 9) W. Mori, M. Kishita and M. Inoue, Inorg. Chim. Acta, 42, (1980) 11.
- 10) H. Tamura, K. Ogawa, W. Mori and M. Kishita, Inorg. Chim. Acta, 54, (1981) L87.
- 11) M. Matsuura, Y. Yamamoto, T. Haseda and Y. Ajiro, Physica, 86B, (1977) 680.
- 12) E. A. Boudreaux and L. M. Mulay(eds.), 'Theory and Application of Molecular Paramagnetism', John Wiley, New York, (1976).

*) W. Mori and M. Kishita