

# 熊谷研究助成表彰報告書

(令和4年度 助成分)

令和5年 3月27日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

岐阜大学

所属学部学科・所属部課室・役職

工学部 化学・生命工学科・准教授

氏名 植村 一広

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り（最終）報告致します。

1. 研究テーマ及び期間 d軌道が直交した異種金属一次元状四核錯体での強い磁氣的相互作用発現 令和4年4月～令和5年3月	
2. 共同研究者名	所属機関・職名
氏名 高森 敦志	岐阜大学大学院・博士課程3年
3. 成果の概要 本研究では、高い活性化障壁をもつ単一次元鎖磁石を目標に、常磁性種を金属結合で介した一次元状化合物における強磁性発現を目的とした。我々は、独自に、 <i>trans</i> -[Pt(NHCO <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]と常磁性金属のCuCl <sub>2</sub> を混合すると、Cu-Pt-Pt-Cuと並び、左右の銅d軌道が直交した一次元状四核錯体を得て、常温で反強磁性体であることを見出した。この一次元状四核錯体を起点に、Cuを、不対電子数の多い他の第一遷移金属に替え、直交したd軌道間では強磁性的相互作用が発現することを期待した。 [Pt(NHCO <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]を合成し、MnCl <sub>2</sub> 、FeCl <sub>2</sub> 、CoCl <sub>2</sub> 、NiCl <sub>2</sub> と、各種溶媒中で混合すると、色が変わりもしくは粉末が析出する系があった。いずれも単結晶化を試み、分子構造を明らかにすることを狙ったが成功しなかった。そこで、アセトアミダートがトランス位でぶら下がった白金単核錯体の <i>trans</i> -[Pt(acam) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (acam = acetamidate)を新規に合成し、多核化を狙った。 <i>trans</i> -[Pt(acam) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]と常磁性金属種MCl <sub>2</sub> (M = Co, Ni, Cu)を混合すると、Pt <sup>II</sup> -M <sup>II</sup> -Pt <sup>II</sup> の金属配列と酸化状態をもつ三核錯体の <i>trans</i> -[Pt <sub>2</sub> M(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (acam) <sub>4</sub> ] ( <b>1-M</b> )が得られた。興味深いことに、この三核錯体は、結晶中で…Pt <sup>II</sup> -M <sup>II</sup> -Pt <sup>II</sup> …Pt <sup>II</sup> -M <sup>II</sup> -Pt <sup>II</sup> …と、末端Ptが約3.5 Åの距離で、無限一次元状に多量化していた(図1a)。	
4. 研究成果の発表状況（予定を含む） K. Uemura, A. Takamori, Recent studies on the magnetic properties of paramagnetic metals linked by diamagnetic second metals, <i>Coord. Chem. Rev.</i> , <b>2022</b> , <i>471</i> , 214736. A. Takamori, K. Uemura, manuscript in preparation. 高森敦志, 植村一広, トランス架橋Pt-M-Pt三核錯体が繰り返し並んだ常磁性一次元多核集積体の磁気物性, 日本化学会第103春季年会, 2022. 3.22-25, 東京理科大学 高森敦志, 植村一広, Syntheses and magnetic properties paramagnetic one-dimensional chains aligning first transition metals by metal-metal bonds with platinum atoms, 第72回錯体化学討論会, 2022. 9.26-28, 九州大学 高森敦志, 植村一広, 常磁性トランス架橋型異種金属一次元鎖錯体の合成と構造および諸物性, 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2022. 11.5-6, オンライン	

磁化率測定の結果(図1b)、常温での $\chi T$ 値は、**1-Co**は $2.70 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ で不対電子3個分、**1-Ni**は $0.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ で不対電子2個分、**1-Cu**は $0.47 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ で不対電子1個分であった。**1-Co**は低温になると、徐々に $\chi T$ 値が減少し、2 Kで $0.05 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ となった。一方、**1-Ni**は、200 Kでステップを踏んだのち、2 Kで $0.01 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ となった。いずれも、**1-Co**は22 Kに、**1-Ni**は48 Kにキュリー点をもつ反強磁性的相互作用を示し、交換相互作用 $J$ は、フィッティングの結果、 $J = -9.0 \text{ cm}^{-1}$  (**1-Co**)と $J = -13.5 \text{ cm}^{-1}$  (**1-Ni**)と比較的大きな値を示した。**1-Ni**の単結晶は直方体であり、長い辺方向に一次元鎖が伸長していることを、単結晶X線構造解析のブラッグ面から明らかにした。そこで、単結晶を100粒ほどカプトンテープ上に整列させ、一次元鎖方向に垂直と平行に磁場を印加し、同様に磁化率測定したところ、2 Kでの $\chi$ 値は、垂直が $0.004 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ で、平行が $0.008 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ であった。つまり磁化容易軸は一次元鎖が伸長化する $z$ 方向であり、この比較的大きな反強磁性的相互作用が、確かに-Pt<sup>II</sup>…Pt<sup>II</sup>-を介して発現していることがわかった。

一方、**1-Cu**の磁化率測定では、 $\chi T$ 値は10 Kまでフラットで、8 K以下でわずかに上昇し、2 Kで $0.50 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ となった。フィッティングの結果、 $J = 0.14 \text{ cm}^{-1}$ と弱いながらも強磁性相互作用を示すことがわかった。これは、 $d^2$ 軌道同士の重なりが直交する $dx^2-y^2$ スピンと作用することで生じると考えているが、詳細を追跡する必要がある。今後、**1-Cu**を参考に、一方を部分的に酸化し、…Pt<sup>II</sup>-M<sup>III</sup>-Pt<sup>II</sup>…Pt<sup>II</sup>-M<sup>II</sup>-Pt<sup>II</sup>…とすれば、強磁性体となると考えている。

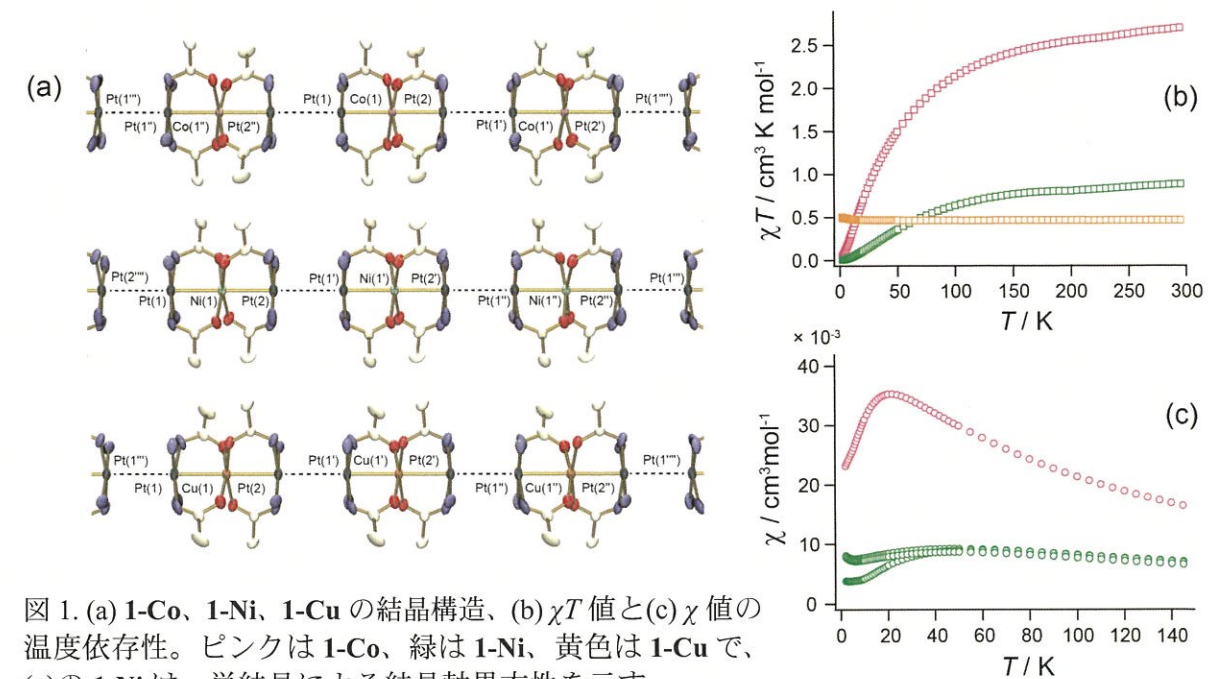


図1. (a) **1-Co**、**1-Ni**、**1-Cu**の結晶構造、(b)  $\chi T$ 値と(c)  $\chi$ 値の温度依存性。ピンクは**1-Co**、緑は**1-Ni**、黄色は**1-Cu**で、(c)の**1-Ni**は、単結晶による結晶軸異方性を示す。