

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05449

研究課題名(和文) 二重交換相互作用に基づく異種金属一次元多核錯体での強磁性発現

研究課題名(英文) Ferromagnetism in heterometallic one-dimensional chains with double exchange interaction

研究代表者

植村 一広 (UEMURA, Kazuhiro)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：60386638

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：異種金属一次元鎖錯体で強磁性を実現するために、第一遷移金属を白金でサンドイッチした三核錯体を原料に、一次元多核化を検討した。鉄を組み込んだ一次元鎖錯体は合成できなかったものの、その原因が三核錯体と二核二量体との平衡反応にあることを明らかにした。コバルトを用いて常磁性異種金属一次元鎖錯体の合成に成功し、異種金属結合を介して、コバルト間で反強磁性的相互作用することを見出した。また、銅を用いて、新規環状四核錯体および六核錯体を合成し、その諸物性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of ferromagnetism in heterometallic one-dimensional chains, trinuclear complexes of Pt-M-Pt (M = first transition metals) were reacted with rhodium acetate to obtain paramagnetic one-dimensional chains. Although it was not possible to synthesize a one-dimensional chain incorporating iron ions, it was revealed that the cause is the equilibrium reaction between the trinuclear complex and the binuclear dimer. It was succeeded in obtaining paramagnetic chain containing cobalt ions showing antiferromagnetic interaction between cobalt ions via hetero-metal bonds. In addition, it was succeeded in obtaining novel cyclic tetranuclear and hexanuclear complexes containing copper and platinum ions, and clarifying various physical properties.

研究分野：金属錯体化学

キーワード：一次元鎖 多核錯体 金属結合 スピン

1. 研究開始当初の背景

ハードディスクの大容量化・小型化に大きな役割を果たしている巨大磁気抵抗は、磁石を強磁性体の物質に近づけると、電気抵抗が大きくなる効果である。強磁性体は無機物では広く見られるが、有機物や金属錯体でも活発に合成研究が推進され、1991年に、*p*-ニトロフェニルニトロニルニトロキシド (*p*-NPNN) が極低温で強磁性体になることが報告された。1993年に、単分子で磁石になるマンガン 12 核錯体が報告され、強磁性体のサイズを分子レベルまで小さくできる可能性が見出された。一般に、強磁性体はドメイン (磁区) 内の電子スピンのすべてが平行に揃う磁気的秩序状態をもつことで自発磁化を持つ磁石となるが、そのサイズがドメイン以下になると、スピンの方向は乱れた状態となり、磁石になりえない。ゆえに、単分子自体が強磁性体になることは、磁石の小型化という点で、非常に大きな意味をもつ。しかし、単分子磁石内の磁気異方性を維持できる温度は低く (現在の最高温度は 14 K)、磁気が反転しないための高い活性化障壁エネルギーを有する、新しい分子系が探索されている。

2. 研究の目的

本研究では、新たな単分子磁石の系として、金属結合を有する異種金属一次元多核錯体を提案する。具体的には、混合原子価状態を有する鉄 ($\text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$) 間の二重交換相互作用 (電子移動に基づく強磁性整列エネルギーの安定化) を利用して、強磁性を発現させることを狙う。具体的には、白金とロジウムの異種金属結合を利用して、Pt-Fe-Pt-Rh₂-Pt-Fe-Pt と並んだ、鉄を有する一次元多核錯体と、その派生物質を合成する (図 1)。酸化還元により鉄の混合原子価状態を実現し、諸物性測定により二重交換相互作用に基づく強磁性発現を確かめる。強いスピン-軌道相互作用を媒介とすることで、スピンの向きが一方向に束縛できることを鑑みて、コバルトでも同様の検討をする。

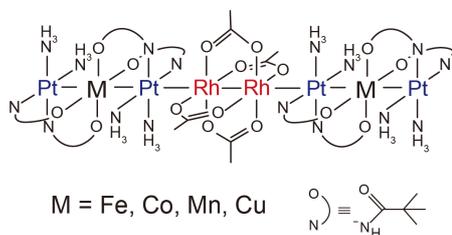


図 1. 目的の一次元多核錯体。

3. 研究の方法

アンモニア (NH_3) とアミダート配位子 (-NHCOR) が、2 つずつ配位した白金単核錯体を出発に、鉄塩を混合して、Pt-Fe^{II}-Pt と並んだ白金-鉄三核錯体を合成する。また、一電子酸化体である Pt-Fe^{III}-Pt を単離する。白金-鉄三核錯体、その一電子酸化体、

[Rh₂(O₂CCH₃)₄] (酢酸ロジウム) を混合し、Pt-Fe^{II}-Pt-Rh₂-Pt-Fe^{III}-Pt の一次元多核錯体を合成する。鉄に加え、コバルト、マンガン、銅でも、同様の合成を検討する。多核化する際に、溶媒、温度、カウンターイオン、濃度、混合比を最適化して、良質の単結晶を育成し、単結晶 X 線構造解析で分子構造を明らかにする。得られた一次元多核錯体の磁化率を常温から極低温まで測定し、それぞれの酸化状態及び電荷分布を、結晶構造の比較、ESR (電子スピン共鳴)、UV-vis-IR 測定、XPS (X 線光電子分光法) 測定、メスbauer測定、DFT 計算で明らかにする。

4. 研究成果

cis-[Pt(NH₃)₂(piam)₂] (piam = NHCOR^tBu) と Fe^{II}Cl₂、もしくは Fe^{III}(ClO₄)₃ から白金-鉄三核錯体の合成を試みた。*cis*-[Pt(NH₃)₂(piam)₂]、Fe^{II}Cl₂、NaClO₄ を水-MeOH 混合溶媒で攪拌すると、黄色粉末が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、[PtFe(piam)₂(NH₃)₂(OCH₃)₂]₂(ClO₄)₂ (1) の組成をもち、Pt-Fe 複核錯体がメトキシ架橋された四核錯体であることがわかった (図 2)。また、*cis*-[Pt(NH₃)₂(piam)₂] と Fe^{III}(ClO₄)₃ を水-MeOH 混合溶媒で攪拌し、ゆっくり蒸発させると、赤色微結晶の [Pt₂Fe(piam)₄(NH₃)₄](ClO₄)₃ (2) が析出した。2 は、Pt^{II}-Fe^{III}-Pt^{II} の酸化状態を有する三核構造であることがわかっている。

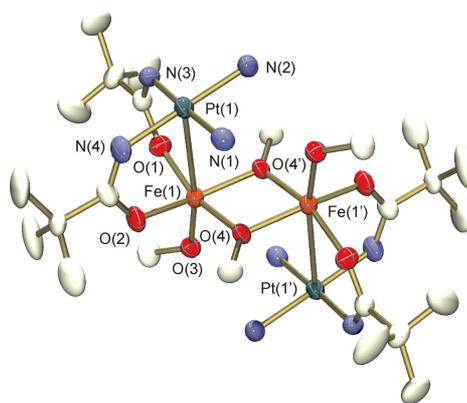


図 2. 1 の結晶構造。

1 と 2 の、XPS 測定、ESR 測定、磁化率測定の結果、1 と 2 中の鉄は、いずれも、+3 のハイスピン状態であることがわかった。1 の粉末の ESR シグナルは観測されず、メトキシ架橋による反強磁性的相互作用のためと考えられる。1 の磁化率測定では、300 K での $\chi_M T$ は $5.83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であり、低温になるにつれ減少した。フィッティングの結果、 $J = -28 \text{ cm}^{-1}$ の比較的強い反強磁性的相互作用があることがわかった。また、1 と 2 の CH₃CN 中でのサイクリックボルタムメトリーの結果、1 では、 -1.21 V (vs Fe^{+/Fe}) に不可逆な還元波が、2 では、 $E_{1/2} = -0.19 \text{ V}$ (vs Fe^{+/Fe}) に可逆な酸化還元波がみられた。

続いて、2 と [Rh₂(O₂CCH₃)₄] を混合し、Pt-Fe

-Pt-Rh₂-Pt-Fe-Pt と並んだ一次元多核錯体の合成を試みた。溶媒は MeOH, EtOH, Me₂CO, THF, MeCN とし、カウンターイオンとして、NaNO₃, NaClO₄, NaPF₆, NaCF₃CO₂, NaCF₃SO₃ を添加したが、希望の単結晶を得ることはできなかった。2 と [Rh₂(O₂CCH₃)₄] を混合した MeOH 溶液の経時変化を、ESR で追跡したところ、ESR シグナルが時間とともに減少した。また、溶液を蒸発すると 1 の単結晶と、[Rh₂(O₂CCH₃)₄] を *cis*-[Pt(NH₃)₂(piam)₂] がサンドイッチし、Pt-Rh-Rh-Pt と並んだ四核錯体が生成することがわかった。吸光度測定と ESI-MS の結果、MeOH 中で白金-鉄三核錯体 (1) が、Pt-Fe---Fe-Pt の二核二量体 (2) と平衡にあることがわかり (図 3) これが希望の一次元多核化しない原因であった。

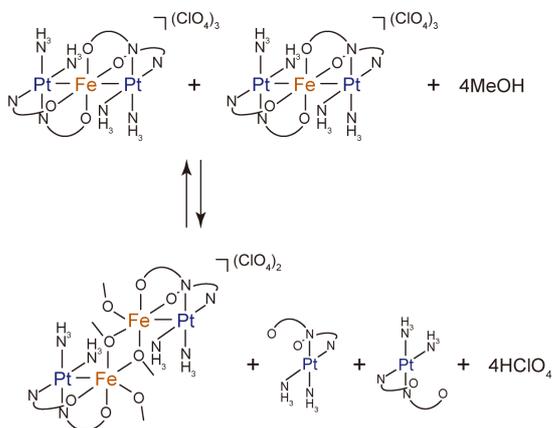


図 3. MeOH 中での 1 と 2 の平衡反応。

次に、*cis*-[Pt(NH₃)₂(piam)₂] と Co^{II}Cl₂, NaPF₆ を水中で攪拌して、薄紫色粉末の白金-コバルト三核錯体の [Pt₂Co(piam)₄(NH₃)₄](PF₆)₂ (3) を得た。単結晶 X 線構造解析と種々の物性測定の結果、Pt^{II}-Co^{II}-Pt^{II} の酸化状態を有する三核構造をとることがわかった。3 の CH₃CN 中のサイクリックボルタンメトリーの結果、E_{1/2} = 0.43 V (vs. Fc/Fc⁺) に、準可逆的な酸化還元波がみられた。

3 と [Rh₂(O₂CCH₃)₄] を EtOH 中で混合し、ゆっくり蒸発させると、黄土色単結晶が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、-Rh₂-Pt-Co-Pt- と並んだ一次元鎖錯体の [{Rh₂(O₂CCH₃)₄}{Pt₂Co(piam)₄(NH₃)₄}]_n(PF₆)_{2n} (4) であった (図 4)。種々の測定の結果、この一次元鎖錯体中のコバルトは +2 のハイ спинで、3 つの対電子を有することがわかった。磁化率測定の結果、原料の白金-コバルト三核錯体に比べ、高温域から $\chi_M T$ の減少がみられ (図 5 右)、異種金属結合を介し反強磁性相互作用が働くことを確認した。一方で、-Rh₂-Pt-Cu-Pt- と並んだ一次元鎖錯体の [{Rh₂(O₂CCH₃)₄}{Pt₂Cu(piam)₄(NH₃)₄}]_n(PF₆)_{2n} (5) は、Cu dx²-y² に 1 つの対電子をもつことがわかっていて、この 5 の磁化率測定の結果、15 K 以下で $\chi_M T$ が減少し (図 5 左)

Cu dx²-y² 対電子同士の異種金属結合を介した反強磁性的相互作用と考えられ、Bonner-Fisher モデルでフィッティングしたところ、 $J = -0.47 \text{ cm}^{-1}$ であった。4 は 5 よりも反強磁性的相互作用が強いと考えられ、対電子のある軌道が金属間で重なっているためと考えられる。今後、コバルトを一電子酸化し、一次元鎖錯体に組み込み、強磁性を実現したいと考えている。

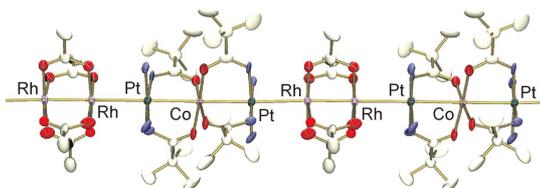


図 4. 4 の結晶構造。

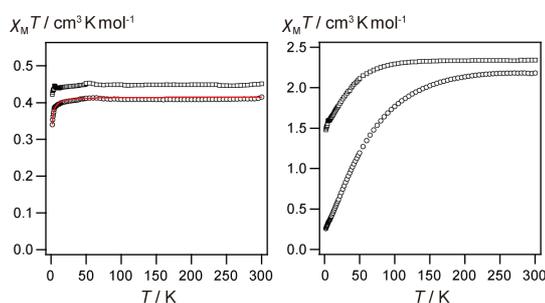


図 5. 5 (左) と 4 (右) の磁化率測定。
は原料の [Pt₂M(piam)₄(NH₃)₄](PF₆)₂。

続いて、*cis*-[Pt(NH₃)₂(piam)₂] と Mn^{II}Cl₂, NaPF₆ を水中で攪拌して、白色粉末の白金-コバルト三核錯体の [Pt₂Mn(piam)₄(NH₃)₄](PF₆)₂ (6) を得た。6 と [Rh₂(O₂CCH₃)₄] を混合し、-Rh₂-Pt-Mn-Pt- と並んだ一次元鎖錯体を合成した。4 と 5 とは異なり、6 中のマンガンは四配位 (Td) の配位環境をとり、マンガンは金属結合を形成していなかった。

さらに、*cis*-[PtCl₂(piam)₂] もしくは、*trans*-[PtCl₂(piam)₂] と、銅から新規多核錯体の合成と単結晶 X 線構造解析に成功した。*cis*-[PtCl₂(piam)₂] と Cu^{II}Cl₂ を MeOH 中 1:1 で混合し、KOH を加えると、緑色結晶の [{PtCu(piam)₂}₂(μ-OCH₃)₄] (7) が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、7 は *piam* により Pt と Cu がシス位で架橋され、複核化していた (図 6a)。さらに、⁻OCH₃ で架橋し、全体で環状四核構造を形成していた。7 の 300 K での $\chi_M T$ は 0.78 cm³ mol⁻¹ K で、四核構造あたり 2 つの対電子があることがわかった。この値は低温までほぼ一定で、10 K 以下でわずかな減少がみられ、 $J = -0.22 \text{ cm}^{-1}$ と、銅間で弱い反強磁性的相互作用を示すことがわかった。一方、*trans*-[PtCl₂(piam)₂] と Cu^{II}Cl₂ を MeOH 中 1:1 で混合し、KOH を加えると、青色結晶の [PtCu₂(piam)₂(μ-OCH₃)₄]₂ (8) が析出した。8 では、Pt と Cu が *piam* と ⁻OCH₃ によって架橋され、Cu-Pt-Cu と三核化していた。

さらに、Cu を OCH_3 が架橋して、全体で環状六核構造を形成していた (図 6b)。

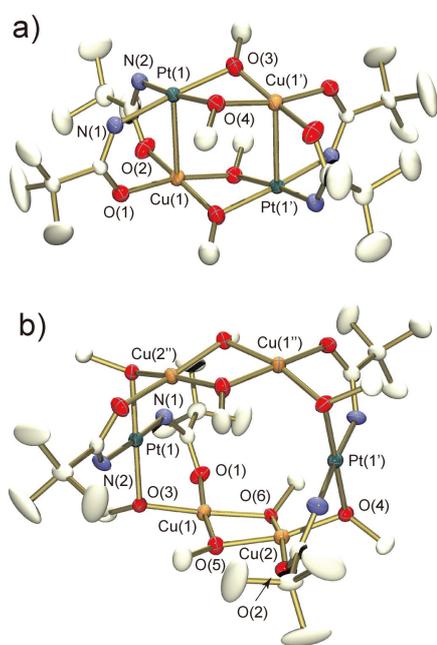


図 6. (a) 7 と (b) 8 の結晶構造。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

K. Uemura, Magnetic Behavior in Heterometallic, One-dimensional Chains or Octanuclear Complex Regularly Aligned with Metal-Metal Bonds as -Rh-Rh-Pt-Cu-Pt, *J. Mol. Str.*, **2018**, *1162*, 31–36. 査読有, DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.02.078

K. Uemura, M. Taoka, Isolation and Characterization of Tetranuclear Pt-Fe---Fe-Pt Intermediate en Route to the Trinuclear Pt-Fe-Pt Cluster, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 14012–14020. 査読有, DOI: 10.1039/C7DT02583A

K. Uemura, One-dimensional complexes extended by unbridged metal-metal bonds based on a HOMO-LUMO interaction at the d_z^2 orbital between platinum and heterometal atoms, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 5474–5492. 査読有, DOI: 10.1039/C6DT04515D

植村一広, 異種金属一次元鎖錯体の常磁性化と磁化率測定, *分子研レターズ*, **2017**, *75*, 33–34. 査読無

植村一広, 異種金属結合による元素ブロック多核錯体の一次元配列, *セラミックス*, **2016**, *51*, 748–751. 査読無

T. Yamada, M. Ebihara, K. Uemura, Heterometallic one-dimensional chain with

tetradeca metal repetition constructed by amidate bridged dirhodium and pivalate bridged diplatinum complexes influenced by hydrogen bonding, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 12322–12328. 査読有, DOI: 10.1039/C6DT01601D

K. Uemura, N. Uesugi, A. Matsuyama, M. Ebihara, H. Yoshikawa, K. Awaga, Integration of Paramagnetic Diruthenium Complexes into an Extended Chain by Heterometallic Metal-Metal Bonds with Diplatinum Complexes, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 7003–7011. 査読有, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00741

〔学会発表〕(計 12 件)

栃川昌平, 常磁性ルテニウム複核錯体の異種金属との共晶化と磁気物性(2), 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017 年 11 月 11–12 日, 岐阜大学 (岐阜県・岐阜市)

斉藤篤生, 一次元鎖内における白金-ロジウム複核錯体の金属電荷分布と補助配位子依存性(2), 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017 年 11 月 11–12 日, 岐阜大学 (岐阜県・岐阜市)

三宅里果, コバルトが規則的に組み込まれた異種金属一次元鎖錯体の構造と磁気物性(2), 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017 年 11 月 11–12 日, 岐阜大学 (岐阜県・岐阜市)

栃川昌平, 常磁性ルテニウム複核錯体の異種金属との共晶化と磁気物性, 第 67 回錯体化学討論会, 2017 年 9 月 16–18 日, 北海道大学 (北海道・札幌市)

斉藤篤生, 一次元鎖内における白金-ロジウム複核錯体の金属電荷分布と補助配位子依存性, 第 67 回錯体化学討論会, 2017 年 9 月 16–18 日, 北海道大学 (北海道・札幌市)

三宅里果, コバルトが規則的に組み込まれた異種金属一次元鎖錯体の構造と磁気物性, 第 67 回錯体化学討論会, 2017 年 9 月 16–18 日, 北海道大学 (北海道・札幌市)

小澤匠, アセトアミダート架橋白金複核錯体によるロジウム複核錯体の一次元伸長化, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月 14–16 日, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)

小澤匠, ねじれ構造を解消した白金-ロジウム異種金属一次元鎖錯体の合成と諸性質, 第 47 回中部化学関係学協会支部連

合秋季大会, 2016年11月5-6日, 豊橋技術科学大学(愛知県・豊橋市)

下総浩靖, 配位不飽和アミダート白金錯体を用いた異種金属多核錯体の合成と諸性質, 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016年11月5-6日, 豊橋技術科学大学(愛知県・豊橋市)

山田智文, アセトアミダート架橋ロジウム複核錯体の異種金属結合による一次元伸長化, 第66回錯体化学討論会, 2016年9月10-12日, 福岡大学(福岡県・福岡市)

下総浩靖, アミダートを有する白金錯体配位子による銅および鉄との多核化, 第66回錯体化学討論会, 2016年9月10-12日, 福岡大学(福岡県・福岡市)

植村一広, Synthetic Methodology for Heterometallic One-Dimensional Complexes with Metal-Metal Bonds, 第65回錯体化学討論会, 2015年9月21-23日, 奈良女子大学(奈良県・奈良市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.gifu-u.ac.jp/busshitsu/staff/uemura.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植村 一広 (UEMURA, Kazuhiro)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号: 60386638

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし