

コバルトが組み込まれた 異種金属一次元鎖錯体の構造と磁気特性

¹岐阜大院自然科技, ²岐阜大工
○三宅里果¹, 海老原昌弘², 植村一広²

Magnetic Properties of Cobalt Ions Through Pt–Rh–Rh–Pt Heterometallic Bonds In One-dimensional Chains

○Rika Miyake¹, Masahiro Ebihara², Kazuhiro Uemura²
¹ Graduate School of Natural Science, Gifu University, Japan
² Faculty of Engineering, Gifu University, Japan

【Abstract】 A heterometallic one-dimensional chains, where several kinds of metal are regularly aligned, are expected as new material for novel magnetic properties, because combination of metals is various. Previously, we have succeeded in obtaining heterometallic one-dimensional chain, where trinuclear complex $[\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4](\text{PF}_6)_2$ (piam = pivalamidate) and $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ are aligned with metal-metal bond. In this study, we will report a novel one-dimensional chains aligned as –Rh–Rh–Pt–Co–Pt–, discussing metal oxidation and spin states based on ESR, XPS, and magnetic susceptibility measurements.

【序】 複数種の金属が規則的に並んだ異種金属一次元鎖錯体は、金属と配位子に加え、金属と金属の組み合わせが多様であり、電子構造の制御や新しい磁気的特性を創出できる物質として期待される。当研究室では、 z 軸方向での HOMO–LUMO 相互作用を利用した新しい一次鎖錯体の合成法を提案している^[1]。白金–銅三核錯体の $[\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4](\text{PF}_6)_2$ (piam = pivalamidate) と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (= $[\text{Rh}_2]$) を混合すると、–Rh–Rh–Pt–Cu–Pt–と 3 種類の金属が規則的に並んだ常磁性一次元鎖錯体(**1**)が生成することを見いだしている^[2]。本研究では、不對電子数のより多いコバルトを規則的に一次元鎖内に組み込み、ESR, XPS, 磁化率測定を基に、金属酸化数とスピン状態を明らかにし、磁気特性を追跡した。

【結果・考察】 CoCl_2 と $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{piam})_2]$, NaPF_6 を H_2O 中で 1:2:2 で混合し、薄紫色粉末の $[\text{Pt}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4](\text{PF}_6)_2$ (= **PtCoPt**) を得た。X 線構造解析の結果、コバルトが白金に Pt–Co = 2.6356(8) Å でサンドイッチされた三核構造を形成していた。組成から Pt(+2)–Co(+2)–Pt(+2) と考えられる。MeCN 中でのサイクリックボルタンメトリーの結果、 $E_{1/2} = 492$ mV に可逆的な酸化還元波がみられ、1 電子酸化可能であることが分かった。固体 77 K の ESR 測定の結果、 $g_{\perp} = 4.25$, $g_{\parallel} = 2.34$ の軸対称シグナルがみられ、Co(+2) は高スピン状態で、3 つの不對スピン ($S = 3/2$) をもつことが分かった。

PtCoPt と $[\text{Rh}_2]$ を 1:1 で EtOH 中で混合し、ゆっくり蒸発させると、黄色単結晶の $\{[\text{Pt}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4][\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]\}_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**2**) が析出した。**2** の X 線構造解析の結果、–Rh–Rh–Pt–Co–Pt–と並んだ一次元鎖錯体であった (Fig.1)。**2** の金属間距離は Pt–Co = 2.6460(5) Å, Rh–Rh = 2.3880(18) Å, Pt–Rh = 2.8395(16) Å であった。組成から、金属酸化数は –Rh(+2)–Rh(+2)–Pt(+2)–Co(+2)–Pt(+2)– と考えられる。

2 の固体 77 K の ESR の結果、 $g_{\perp} = 4.30$, $g_{\parallel} = 2.31$ の軸対称シグナルを示し、**PtCoPt** と類似していた。よって、**2** 中の Co も高スピン状態で 3 つの不對電子が局在していると考えられる。**2** の拡散反射スペクトルでは、 E_1 (3.45 eV), E_2 (1.75 eV), E_3 (1.48 eV) の 3 つの特徴

的なピークがみられ、価電子帯と伝導帯の遷移に相当する E_1 は、銅が入ったものに比べ、ほぼ同じであった。また、バンド間に挿入した $\pi^*(\text{Rh}_2)$ から伝導帯の遷移に相当する E_2 と E_3 もほぼ同じであった。磁化率測定の結果、 χT 値は、**PtCoPt** で $2.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、**2** で $2.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、不対電子 3 つ分に相当することがわかった。**PtCoPt** は低温になるにつれて、 χT 値が減少し、2 K で $1.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった。これは、スピン-軌道相互作用の影響と考えられる。一方、**1** では 250 K 以下から χT 値が減少し、2 K で $0.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった。これは、金属結合を介し、Co(+2)間で反強磁性的相互作用が働くため、 $J = -0.47 \text{ cm}^{-1}$ の銅に比べ、はるかに大きいことが考えられる。当日は、その詳細な測定データを加えて議論する。

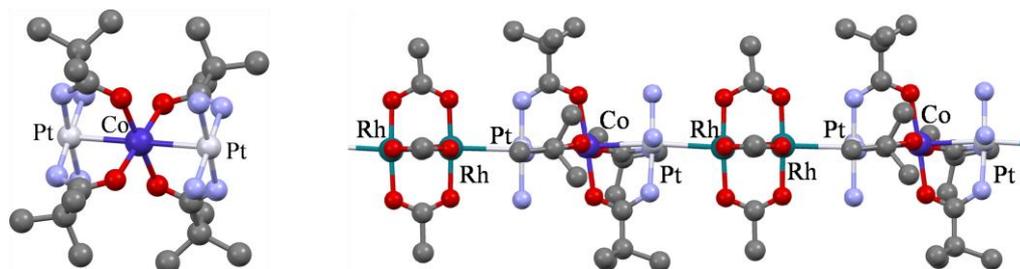


Fig 1. Crystal structure of **PtCoPt** (left) and **2** (right).

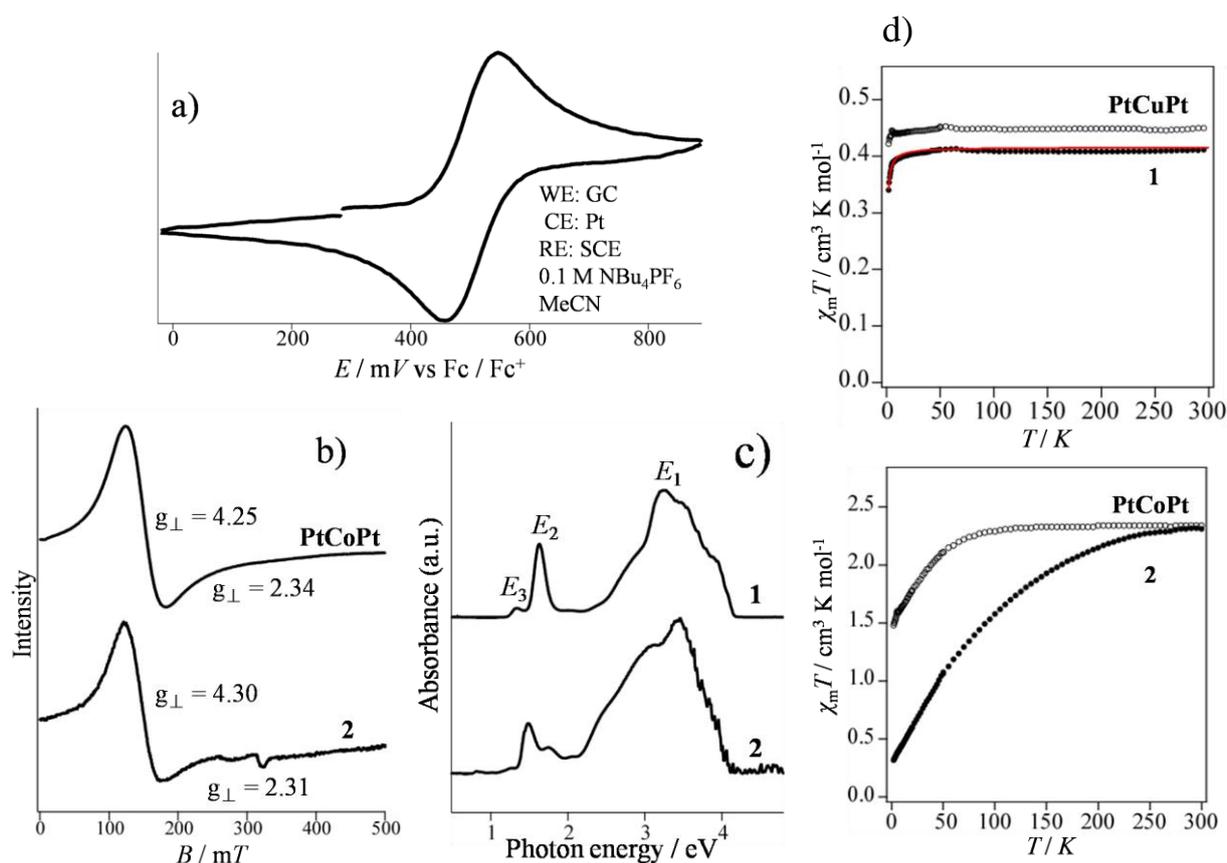


Fig 2. a) CV of **PtCoPt**, b) ESR of **PtCoPt** and **2**, c) diffuse reflectance spectra of **1** and **2**, d) magnetic susceptibility measurements.

【参考文献】

- [1] K. Uemura, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 5474–5492.
 [2] K. Uemura, M. Ebihara, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 5535–5550.