

# マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書

## ARIM User's Report

[Release : 2024.07.25] [Update : 2026.04.05]

### 課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	23MS1031
利用課題名 Title	複数種の金属からなる混合原子価集積体中の磁気物性およびスピンドYNAMICS
利用した実施機関 Support Institute	自然科学研究機構 分子科学研究所 / IMS
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	外部利用/External Use
ARIM半導体基盤PF 関連課題 Related to ARIM-SETI	指定なし / No Designation
横断技術領域 Cross-Technology Area	物質・材料合成プロセス/Molecule & Material Synthesis
重要技術領域 Important Technology Area	量子・電子制御により革新的な機能を発現するマテリアル/Materials using quantum and electronic control to perform innovative functions
キーワード Keywords	金属錯体, スピン制御/ Spin control

### 利用者と利用形態 / User and Support Type

利用者名 (課題申請者) User Name (Project Applicant)	植村 一広
所属名 Affiliation	岐阜大学 工学部 化学・生命工学科
共同利用者氏名 Names of Collaborators Excluding Supporters in the Hub and Spoke Institutes	安達 友教, 大鹿 桃果, 金森 章太, 伊藤 悠真, 吉田伊央莉
ARIM実施機関支援担当者 Names of Supporters in the Hub and Spoke Institutes	
利用形態 Support Type	機器利用/Equipment Utilization

### 利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	MS-205 : 単結晶X線回折 (CCD-1) MS-206 : 単結晶X線回折 (CCD-2) MS-216 : 電子スピン共鳴 (E500) MS-218 : SQUID (MPMS-7) MS-220 : SQUID (MPMS3 DC)
---------------------------------	---

## 報告書データ / Report

概要 (目的・用途・実施内容) Abstract (Aim, Use Applications and Contents)	これまでに、2種類の金属錯体間の $d^2$ 軌道でのHOMO-LUMO相互作用を利用して、常磁性金属種が直接の金属結合で伸張化した異種金属一次元鎖錯体を、また、負の電荷をもつポリオキシメタレート (POM) と、正の電荷をもつ白金多核錯体を混合して混合原子価集積体を合成してきた。本研究では、不対電子を有する第一遷移金属 (M) が $\cdots\text{Pt}-\text{M}-\text{Pt}\cdots$ と並んだ常磁性異種金属一次元鎖錯体と、内包イオンのないPOMのMo8核が白金四核錯体で連結した混合原子価集積体を合成し、その結晶構造と磁気物性を明らかにした。
実験 Experimental	単結晶X線構造解析装置Rigaku MERCURY CCD-1およびCCD-2を用いて結晶構造の解析をした。SQUID型磁化測定装置Quantum Design MPMS-7およびMPMS-3を使用し、常磁性一次元鎖錯体と混合原子価集積体の常磁率測定をした。電子スピン共鳴装置Bruker E500を用いて不対電子の温度依存性を追跡した。
結果と考察 Results and Discussion	シス位でピバロアミダート (=piam) 架橋され、ニッケルが2つの白金でサンドイッチされた $cis\text{-}[\text{Pt}_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4]$ と、酢酸ロジウムの $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ が結合し、 $-\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{III}}-\text{Rh}^{\text{III}}-$ と並んだ異種金属一次元鎖錯体を合成した。単結晶X線構造解析で、 $\text{Ni}^{\text{II}}$ は $-\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{III}}-\text{Rh}^{\text{III}}-\text{Pt}^{\text{II}}-$ の約13 Åの距離で連結していることがわかった。磁化率測定の結果、常温での $\chi T$ 値は $0.92 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ で不対電子2個分に相当し、 $\text{Ni}^{\text{II}}$ は高スピンで $d^2$ - $y^2$ 軌道と $d^2$ 軌道に不対電子を有していることがわかった。低温になるにつれ、徐々に $\chi T$ 値が減少し、2 Kで $0.04 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ となった。また、 $\chi$ 値は55 Kに頂点温度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、 $J = -38 \text{ cm}^{-1}$ と比較的大きな値を示した。さらに、トランス位でpiam架橋され、マンガンもしくは鉄が2つの白金でサンドイッチされた $trans\text{-}[\text{Pt}_2\text{M}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4]$ ( $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}$ ) を合成した。 $trans\text{-}[\text{Pt}_2\text{Mn}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4]$ と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ からは、 $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{III}}-\text{Rh}^{\text{III}}-\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}$ と並んだ八核錯体を得られ、磁化率測定の結果、ハイスピンの両マンガン間で金属結合を介した反強磁性的相互作用を示し、 $\chi$ 値は25 Kに頂点温度を示した。一方、 $trans\text{-}[\text{Pt}_2\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4]$ と $[\text{PtCl}_4]$ を混合すると、 $-\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}-$ と並んだ異種金属一次元鎖錯体を得られた。単結晶X線構造解析から、両錯体間は約3.0 Åで金属間相互作用し、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ は、約11 Åの $-\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}-$ で介していた。磁化率測定の結果、常温での $\chi T$ 値は $3.00 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ で不対電子5個分に相当し、鉄はハイスピンであることがわかった。また、 $\chi$ 値は85 Kに頂点温度をもつ強い反強磁性的相互作用を示した。また、白金四核錯体の $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ を合成した。これと、Lindqvist型POMの $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ を、MeOH中で混合すると、緑色単結晶が析出した。単結晶X線構造解析の結果、六核構造の $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ が八核構造の $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ に変換し、さらに白金四核錯体の末端白金が架橋Oと約2.6 Åで近接し、一次元構造を形成していた。金属間距離の比較から、白金の平均酸化数は+2.25で四核上に不対電子が1つ存在すると考えられる。また、電荷バランスから、 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ は-5価で1つの不対電子をもつと考えられ、Pt $d^2$ スピンとMo $dxy$ スピンが共存する系を合成することができた。
図・表・数式 Figures, Tables and Equations	
その他・特記事項 (参考文献・謝辞等) Remarks (References and Acknowledgements)	日本学術振興会科研費補助金 基盤 (C) (No. 21K05098) 「ポリオキシメタレートと白金多核錯体からなる混合原子価一次元集積体の導電物性」の支援のもと遂行した。また、実験の一部は、高橋産業経済研究財団、池谷科学技術振興財団、越山科学技術振興財団、日本産業科学研究所の支援のもと遂行した。また、自然科学研究機構 計算科学研究センター (課題番号 23-IMS-C182) の支援を受け実施された。

## 成果発表・成果利用 / Publication and Patents

DOI (論文・プロシーディング) [1] DOI (Publication and Proceedings)	Kazuhiro Uemura, Structural and magnetic properties of cyclic tetranuclear or hexanuclear complexes synthesized with [PtCl <sub>2</sub> (NC Bu) <sub>2</sub> ] and CuCl <sub>2</sub> under basic conditions, <i>Polyhedron</i> , <b>243</b> , 116513(2023). <a href="https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116513">DOI: 10.1016/j.poly.2023.116513</a>
DOI (論文・プロシーディング) [2] DOI (Publication and Proceedings)	Kazuhiro Uemura, Antiferromagnetic Interactions through the Thirteen Å Metal–Metal Distances in Heterometallic One-Dimensional Chains, <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , <b>63</b> , (2024). <a href="https://doi.org/10.1002/anie.202408415">DOI: 10.1002/anie.202408415</a>
DOI (論文・プロシーディング) [3] DOI (Publication and Proceedings)	Kazuhiro Uemura, Enhanced Electrical Conductivity of Polyoxometalates by Bridging with Mixed-Valent Multinuclear Platinum Complexes, <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , <b>63</b> , (2024). <a href="https://doi.org/10.1002/anie.202407743">DOI: 10.1002/anie.202407743</a>
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[1] Oral Presentations etc.	小田嵩之, 大鹿桃果, 伊藤悠真, 植村一広, “Lindqvist型からの構造変換を経たポリオキソメタレート-白金一次元集積体の構造と性質” 日本化学会第104春季年会, 令和6年3月20日.
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[2] Oral Presentations etc.	吉田伊央莉, 安達友教, 植村一広, “トランス架橋Pt-Fe-Pt三核錯体の還元および常磁性一次元多核化” 日本化学会第104春季年会, 令和6年3月20日.
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[3] Oral Presentations etc.	植村一広, “ハライドイオンの異なる白金-ロジウム複核錯体の結晶および電子構造” 日本化学会第104春季年会, 令和6年3月19日.
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[4] Oral Presentations etc.	植村一広, “Conductive and Magnetic Properties of One-dimensional Assemblies Derived from Tetranuclear Platinum Blue” 第13回日中クラスター会議, 令和6年3月6日.
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[5] Oral Presentations etc.	安達友教, 植村一広, “2つのスピン状態をとりえる白金-ニッケル三核錯体の異種金属一次元鎖化と物性” 第73回錯体化学討論会, 令和5年9月22日.
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[6] Oral Presentations etc.	伊藤悠真, 大鹿桃果, 植村一広, “ケギン型POMと白金四核錯体からなる混合原子価二次元集積体のスピンドイナミクスと導電物性” 第73回錯体化学討論会, 令和5年9月21日.
特許出願件数 Number of Patent Applications	0件
特許登録件数 Number of Registered Patents	0件