

異種金属結合による銅の常磁性一次元集積化と物性

(岐阜大院工¹・岐阜大工²) ○高森 敦志¹・植村 一広²

Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Paramagnetic Copper One-dimensional Chains with Heterometallic Bonds (¹Graduate School of Engineering, Gifu University, ²Faculty of Engineering, Gifu University) ○Atsushi Takamori,¹ Kazuhiro Uemura²

We have synthesized multinuclear complexes where multiple types of metals are directly linked by metal-metal bonds utilized with amidate-hanging Pt mononuclear complex where non-coordinated oxygen atoms in the trans fashion are easily bound to second metals. Here, we will show novel one-dimensional chain aligned as $-\text{Pt}-\text{Cu}-\text{Pt}-\text{Cu}-$, where all metals are bridged by amidate ligands. This chain shows weak antiferromagnetic interaction of Cu dx^2-y^2 spin through $-\text{Pt}-$ bonds.

Keywords : Multinuclear Complex; One-dimensional Chain; Hetero-metal; Magnetic Behavior

当研究室では、2つのアミダートがトランス位でぶら下がった白金単核錯体 *trans*-[Pt(piam)₂(NH₃)₂] (piam = pivalamidate)と、第二金属を混合して、異種金属一次元状多核錯体を合成してきた。例えば、常磁性金属の M²⁺ (M = Mn, Co, Ni, Cu) と混合すると、アミダートでトランス架橋された Pt-M-Pt の三核錯体が得られる¹⁾。この三核錯体は、結晶中で弱い Pt···Pt 相互作用によって二量化し、 $-\text{Pt}\cdots\text{Pt}-$ を介した反強磁性的相互作用を示す¹⁾。本研究では、すべての金属がアミダートで架橋され、 $-\text{Pt}-\text{Cu}-\text{Pt}-\text{Cu}-$ と並んだ S 字架橋型一次元鎖錯体の合成に成功したので、諸物性測定および形成メカニズムを報告する。

trans-[Pt(piam)₂(NH₃)₂]と CuCl₂を 2:1 の割合で混合し、ゆっくり蒸発させることで、赤色結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、 $-\text{Pt}-\text{Cu}-\text{Pt}-\text{Cu}-$ と 2つの金属が繰り返し並んだ一次元鎖錯体の [PtCu(piam)₂(NH₃)₂Cl₂]_n·nH₂O であった (図 1)。この一次元鎖には非架橋部位がなく、架橋配位子のアミダートがトランス位で連続的に S 字状架橋していた。金属間距離は、Pt-Cu = 2.8777(6) Å, 2.9055(6) Å であった。組成を考慮すると、金属酸化数は Cu(+2)および Pt(+2)であり、Cu 上に不対電子を有すると考えられ、ESR で Cu dx^2-y^2 にスピン由来のシグナルを確認した。磁化率測定の結果、300 K で $\chi T = 0.42 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ で Pt-Cu あたり不対電子 1 つ分に相当し、2 K で $\chi T = 0.30 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった。Bonner-Fisher 式のフィッティングの結果、 $J = -0.47 \text{ cm}^{-1}$ であり、金属結合を介して反強磁性的相互作用することがわかった。当日は、この一次元鎖錯体の形成メカニズムおよび諸物性について議論する予定である。

1) A. Takamori, K. Uemura, *submitted*.

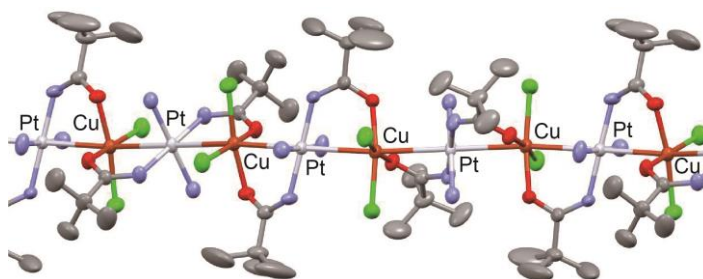


図 1. $-\text{Pt}-\text{Cu}-\text{Pt}-\text{Cu}-$ と並んだ一次元鎖錯体の結晶構造