

氏名 (本籍)	高森 敦志 (愛知県)
学位の種類	博士 (工学)
学位授与番号	甲第648号
学位授与日付	令和5年3月25日
専攻	工学専攻
学位論文題目	Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of paramagnetic assemblies consisting of trans-bridged heterometallic multinuclear complexes (常磁性トランス架橋異種金属多核錯体の集積化とその結晶構造および磁気物性)
学位論文審査委員	(主査) 教授 海老原 昌弘 (副査) 教授 嶋 睦宏 准教授 植村 一広

論文内容の要旨

常磁性金属種を有機分子やハロゲン化物イオンを介してつなげ、相転移、スピנקロスオーバー、遅い磁化緩和などの磁気特性をもつ磁性分子の研究が数多く行われてきた。有機分子やハロゲンを介した $d-\pi-d$ 系とは対照的に、直接の金属-金属結合を介した $d-d-d$ 系で構築される一次元鎖錯体は、常磁性金属間の強い相互作用が期待される。先行研究では、常磁性金属を組み込んだシス架橋 $Pt-M-Pt$ 三核錯体と、ロジウム複核錯体から、常磁性異種金属一次元鎖錯体を合成されている。この一次元鎖錯体は、白金 d_z^2 軌道に HOMO をもつ三核錯体と、 d_z^2 軌道に LUMO をもつロジウム複核錯体間で直接の金属結合を形成している。しかし、シス架橋 $Pt-M-Pt$ 三核錯体の金属の配位平面は開いているため、 d 軌道間の重なりは少なく、磁氣的相互作用は弱い。仮に、トランス架橋に替えると、金属の配位平面が *face-to-face* となり、より強い相互作用が期待でき、さらに、新たな構造体の創製も期待できる。本論文では、全章を通じて、トランス架橋をモチーフに、常磁性多核集積体の合成と金属結合を介した磁気物性の研究を展開し、良好な知見を得ている。

第一章では、常磁性金属種を組み込んだトランス架橋 $Pt-M-Pt$ 三核錯体の結晶構造、溶液および固体での電子状態、磁気物性について述べている。ピバルアミダートがトランス位でぶら下がった白金単核錯体 $trans-[Pt(piam)_2(NH_3)_2]$ と第一遷移金属種 M^{2+} ($M = Mn, Co, Ni, Cu$) を混合して、常磁性金属種 M が2つの白金錯体によってトランス架橋でサンドイッチされた、 $Pt^{II}-M^{II}-Pt^{II}$ の金属配列と酸化状態をもつ三核錯体を得ている。三核錯体中の常磁性金属種は、いずれも高スピン状態で、複数の不對スピンを有することを明らかにしている。さらに、常磁性金属種間で、 $-Pt \cdots Pt-$ を介して、約 9.0 \AA の長距離にも関わらず、比較的強い反強磁性的相互作用を示すことを明らかにしている。さらに、CV 測定で、 $Pt^{II}-M^{III}-Pt^{II} \cdots Pt^{II}-M^{II}-Pt^{II}$ の混合原子価状態を示唆し、溶液中でも二量化している可能性を確認している。

第二章では、一次元状に多核集積化した、トランス架橋 $Pt-M-Pt$ 三核錯体の結晶構造、固体での電子状態、磁気物性について述べている。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 $trans-[Pt(acam)_2(NH_3)_2]$ ($acam = acetamidate$) を出発原料とし、常磁性金属種 M^{2+} ($M = Co, Ni, Cu$) と混合して、第一章と同様に、 $Pt^{II}-M^{II}-Pt^{II}$ の金属配列と酸化状態をもつ三核錯体を得ている。特徴的な点は、結晶中で $\cdots Pt^{II}-M^{II}-Pt^{II} \cdots Pt^{II}-M^{II}-Pt^{II} \cdots$ と、末端 Pt が約 3.5 \AA の距離で、無限一次元状に多量化している点である。これらの一次元鎖錯体は同じ骨格をもつが、 M によって磁氣的挙動が異なり、 Co および Ni では、 $-Pt \cdots Pt-$ を介した強い反強磁性的相互作用を、 Cu では、弱い強磁性的相互作用を示すことを明らかにしている。

第三章では、すべての白金と銅が、架橋配位子のアミダートによってブリッジされた一次元鎖錯体の結晶構造、固体での電子状態、磁気物性について述べている。白金単核錯体

trans-[Pt(piam)₂(NH₃)₂]と CuCl₂を混合して、2つの金属が繰り返し並んだ-Pt^{II}-Cu^{II}-Pt^{II}-Cu^{II}-の金属配列と酸化状態をもつ一次元鎖錯体が得ている。この一次元鎖錯体は、Cu 上の dx²-y² 軌道に不対スピンをもち、-Pt-を介して、約 5.7 Å の距離で、反強磁性的相互作用を示すことを明らかにしている。

第四章では、2種類の金属錯体間の d² 軌道での HOMO-LUMO 相互作用を利用した一次元鎖錯体の結晶構造、固体での電子状態、磁気物性について述べている。トランス架橋 Pt-Cu-Pt 三核錯体 *trans*-[Pt₂Cu(piam)₄(NH₃)₄](PF₆)₂ とロジウム複核錯体[Rh₂(O₂CCH₃)₄]を混合して、それぞれ…Pt^{II}-Cu^{II}-Pt^{II}-Rh₂^{II,II}-Pt^{II}-Cu^{II}-Pt^{II}…と-Rh₂^{II,II}-Pt^{II}-Cu^{II}-Pt^{II}-の金属配列と酸化状態をもつ一次元鎖錯体が得ている。これら一次元鎖錯体は、Cu 上の dx²-y² 軌道に不対スピンをもち、それぞれ-Pt…Pt-を介して、約 8.7 Å の距離で反強磁性的相互作用を、-Pt-Rh₂-Pt-を介して、約 13.2 Å の距離で強磁性的相互作用を示すことを明らかにしている。

第五章では、2種類の金属錯体による二次元状集積体の結晶構造、固体での電子状態、磁気物性について述べている。トランス架橋 Pt-Fe-Pt 三核錯体 *trans*-[Pt₂Fe(piam)₄(NH₃)₄](ClO₄)₃·H₂O とロジウム複核錯体[Rh₂(O₂CCH₃)₄]および Cl⁻を混合している、-Pt^{II}-Fe^{III}-Pt^{II}-Cl-Pt^{II}-Fe^{III}-Pt^{II}-の配列と酸化状態をもつ二次元ハニカム構造が得ている。二次元ハニカム構造は、Fe 上に3つの不対スピンをもち、反強磁性的相互作用を示すことを明らかにしている。

論文審査結果の要旨

本論文は、直接の金属結合を有する新たな常磁性多核集積体の合成と、磁気物性を中心とした金属結合を介した物性について、まとめられている。全五章で、第一章では、第一遷移金属種を組み込んだトランス架橋 Pt-M-Pt 三核錯体の結晶構造、溶液および固体での電子状態、磁気物性を、第二章では、一次元状に多核集積化した、トランス架橋 Pt-M-Pt 三核錯体の結晶構造、固体での電子状態、磁気物性を、第三章では、すべての白金と Cu が、架橋配位子のアミダートによってブリッジされた一次元鎖錯体の結晶構造、固体での電子状態、磁気物性を、第四章では、2種類の金属錯体間の d² 軌道での HOMO-LUMO 相互作用を利用した一次元鎖錯体の結晶構造、固体での電子状態、磁気物性を、第五章では、2種類の金属錯体による二次元状集積体の結晶構造、固体での電子状態、磁気物性について記してある。いずれも、良好な知見を得ている。本論文は、これまでのシス架橋の一次元鎖金属錯体に対し、シス架橋のものを新たに合成比較し、わずかな幾何構造の違いが、集積構造と電子構造に大きな違いを与えることを見出しており、学術的ならびに実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学術論文として価値あるものと認める。

最終試験結果の要旨

令和5年2月14日に学位論文の内容を中心とし、これに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。

発表論文（論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ）

1. Atsushi Takamori, Kazuhiro Uemura: Dimerization of paramagnetic trinuclear complexes by coordination geometry changes showing mixed-valency and significant antiferromagnetic coupling through -Pt---Pt- bonds, *Inorganic Chemistry*, vol.61 pp. 5762-5778
2. Atsushi Takamori, Kazuhiro Uemura: Structure and magnetic behavior of a two-dimensional honeycomb sheet containing trans-bridged platinum and iron trinuclear complex linked using rhodium acetate with chloride coordination, *Polyhedron*, vol.224 pp. 116017