

令和元年6月17日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05722

研究課題名(和文)ルテニウム二核とシアニド金属の配位制御によるワイヤー型分子磁石の開発と展開

研究課題名(英文)Development of wire-type molecular magnets by control of coordination in combination of ruthenium dimer cyanidometallate units

研究代表者

半田 真 (Handa, Makoto)

島根大学・学術研究院環境システム科学系・教授

研究者番号：70208700

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：常磁性ランタン型ルテニウム(II, III)二核錯体の架橋カルボン酸イオンへの高い置換基であるトリアルコキシフェニル基の導入は、シアニド錯イオンとの組み合わせに於いて、ルテニウム二核軸位での不均一なシアニド配位のため、ワイヤー型鎖状錯体を純粋に単離するには至らなかった。二核内架橋配位子を、アミデートイオンそしてホルムアミジナートイオンへと変化させ、シアニド錯イオンとの反応で得られた集積型錯体の磁気挙動を調べたところ、アミデートイオンを用いた場合には低温でフェリ磁性体への磁気転移を観測できたが、ホルムアミジナートイオンを用いた場合には、集積体中で二核ユニットが低スピン状態になることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ランタン型ルテニウム(II, III)二核錯体は、第5周期元素の重い遷移金属(ルテニウム)から形成されているにも拘らず、低スピン状態に陥らず3個のスピンを有する稀有な磁性ユニットである。シアニド錯イオンとの組合せによる集積型磁性体の開発に於いて、二核内架橋配位子を、これまでのカルボン酸イオンからアミデートイオンあるいはホルムアミジナート配位子を用いても3次元集積構造が得られ、架橋配位子を変えることで集積化合物のスピン状態が制御できることが分かったことは意義深く、今後の二核ユニットを用いた磁気材料の開発に1つの指針を与えると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Introduction of bulky trialkoxyphenyl groups onto carboxylato bridging ligands of lanthanum-type ruthenium (II, III) dinuclear complexes gave rise to insufficient axial coordination of cyanido groups in combination with cyanido complexes. The bridging ligand was changed to amidato and formamidinato ions. The assembled complexes obtained using amidato ligands showed the ferrimagnetic ordering at low temperatures, though those with the formamidinato ligand did not lead to the occurrence of the ferrimagnetic behavior because the dinuclear units became the low-spin state in the assembled complexes.

研究分野：錯体化学

キーワード：ルテニウム二核錯体 構造 フェリ磁性体 ランタン型二核錯体 シアニド金属酸イオン 集積型錯体 ワイヤー型構造鎖状

1. 研究開始当初の背景

2個の金属イオンと4個のカルボン酸イオンなどの架橋二座配位子からなるランタン型二核錯体は、二核内の金属-金属相互作用により、 d 、 f 軌道で表される分子軌道が生じる。ルテニウム(II, III)二核錯体の場合、 d 、 f 軌道が偶然に縮重しており、 $(d, f)^3$ の電子状態 ($S=3/2$)が基底状態となっている。通常、ルテニウムの様な第2遷移金属イオンなどの重い金属の場合、大きなスピン-軌道相互作用のためスピン数は、0~1個であるので、ランタン型ルテニウム(II, III)二核は3個のスピンが存在する稀有な磁性ユニットである。これまで申請者のグループは、ピバル酸ルテニウム(II, III)二核カチオン ($[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4]^+$)をヘキサシアニド鉄(III)酸イオン ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$)で連結した集積型錯体 $[\{\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4\}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]_n$ が二次元シート構造をしており、フェリ磁性的挙動を示すことを報告した。また、 $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4]^+$ と $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ からなる3次元集積型化合物の強磁性転移温度が $T_C = 44$ K(保磁力(5,600e (5K))であることも報告してきた。近年、新規機能性物質の開発において、いくつかの特異な性質を一つの物質の中で融合することが重要とされている。どのような機能・特性を組み合わせるかを考慮し、集積化の基本ユニットとして用いるかが、機能性物質開発の分子ユニットとして潜在能力を引き出すキーポイントの一つであると考えられている。ランタン型二核錯体は架橋二座配位子との組合せで一次元のワイヤー型構造の形成には適している。また、二核内の架橋カルボン酸イオンを他の二核形成配位子に変えれば、その電子状態が変えられる。シアニド錯イオンとの組み合わせで、ランタン型二核錯体の潜在能力を十二分に引き出せば、磁性体の分子素子としてだけでなく、それ以外としての可能性も高まる。そのための合成法は十分に確立されてはいなかったため、本研究課題を申請し、課題に取り組んだ。

2. 研究の目的

ランタン型二核錯体は、二核内の金属-金属相互作用に基づき生じた d 、 f 軌道に価電子を配置した特異な電子状態を有している。また、二核の軸位への連結配位子の配位は比較的容易に起こる。カルボン酸架橋ルテニウム(II, III)二核錯体は、 $(d, f)^3$ の電子配置をしており、二核内に3個の対電子を有している。今回は、

(1) 架橋カルボン酸イオンに高いトリアルコキシフェニル基を導入し、シアニド錯イオン ($[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Fe}(\text{III}), \text{Cr}(\text{III})$), $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$)との組み合わせに於いて、CN基の配位を抑え、2つのみがルテニウム(II, III)二核に軸配位することで、一次元ワイヤー構造を持つ新規磁性体を合成する。

(2) 二核内の架橋配位子を、カルボン酸イオン (RCO_2^-)から、アミデートイオン (RCONH^-)及びホルムアミジネートイオン (dpf^-)へと変換し、架橋配位原子を O, O, N, O, N, N の組み合わせに系統的に変えることで、集積型錯体の電子状態を制御する。

の2点を目的に研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 塩化ルテニウム (RuCl_3)と酢酸との反応で、 $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)\text{Cl}]$ を合成し、これを対応する架橋二座配位子との置換反応で、図1のルテニウム(II, III)二核錯体を合成した。なお、軸位の塩化物イオンは、必要に応じて銀イオンとの反応で AgCl として除去した。

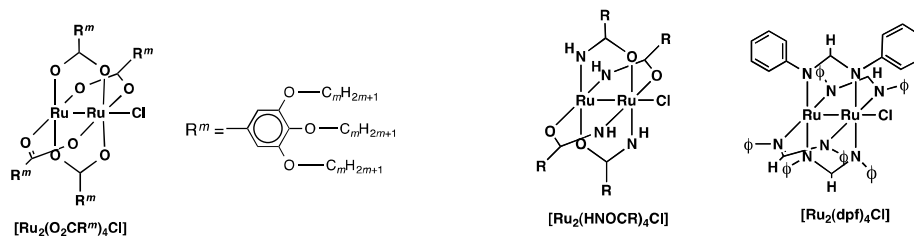


図1. 本研究で用いたルテニウム(II, III)二核錯体

(2) (1)で得られたルテニウム(II, III)二核に、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 及び $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ と反応により、CN架橋のヘテロ金属集積型錯体を合成する。

(3) (2)で合成された化合物の同定は元素分析、IRスペクトルあるいは粉末反射(UV-VIS)スペクトル等で行なう。

(4) SQUID 磁束計により、磁氣的性質の詳細な検討を行う。

4. 研究成果

ランタン型二核錯体の連結・集積による新規機能性化合物の合成について研究を行い、以下の成果を得ることができた。

(1) カルボン酸架橋ルテニウム(II, III)二核カチオンの Cl⁻ で連結されたポリマー錯体 [Ru₂(O₂CR^m)₄Cl]_n (m=2-7, 9-18) 及び Cl⁻ の代わりに OCN⁻ で連結したポリマーは、ジグザグのワイヤー構造をしており、いずれもが液晶性を示し、且つ Cl⁻、OCN⁻ の連結イオンを介して zJ = -20 ~ -30 cm⁻¹ の反強磁性的相互作用が存在することが確認された。しかし、シアニド錯イオン [M(CN)₆]³⁻ で連結した集積型ポリマーは、繰り返し試みたものの純粋なものとしての単離には至らなかった。現時点では、[M(CN)₆]³⁻ の CN⁻ の配位を抑制するためにカルボン酸に嵩高い置換基を導入すると、CN 基の軸配位自体が、不均一になるためと考えられ、嵩高さの精密な調整が今後の課題であることが分かった。なお、ピバル酸ルテニウム [Ru₂(O₂CMe₃)₄]⁺ と [W(CN)₈]³⁻ の組み合わせで、[n-Bu₄N][{Ru₂(O₂CMe₃)₄]₂(H₂O){W(CN)₈}]_n が得られ、結晶中で Ru₂(O₂CMe₃)₄⁺ と W(CN)₈³⁻ ユニットが交互並んだワイヤー型構造が存在しており、T_c = 5.5 K のフェリ磁性体であることが確認された。

(2) アミデートルテニウム(II, III)二核錯体 [Ru₂(HNOCR)₄]⁺ (R = CH₃, Ph) を集積体の二核ユニットに用いるために、まずは、[Ru₂(HNOCR)₄]BF₄ を合成し、その結晶構造を決定した。有効磁気モーメントの温度変化からいずれの錯体もスピン状態が S=3/2 でありことを確認した。これら錯体に K₃[M(CN)₆] (M=Fe(III), Cr(III)) と反応させたところ、[{Ru₂(HNOR)₄]₃{M(CN)₆}]_n の集積型錯体を得られ、低温で磁性体への転移を確認できた。

(3) アミジネートルテニウム(II, III)二核錯体 [Ru₂(dpf)₄Cl] と K₃[M(CN)₆] の反応で得られた集積錯体 [{Ru₂(dpf)₄]₃{M(CN)₆}]_n は、M が Fe(III) および Cr(III) のどちらの場合も、Ru₂(dpf)₄⁺ ユニットが低スピン S = 1/2 となっていることが分かった。[{Ru₂(dpf)₄]₃{Cr(CN)₆}]_n の場合、室温 (300 K) で 4.82 μ_B であった有効磁気モーメントは温度の低下に伴い単調に減少するのみで、2 K で 2.15 μ_B となった。[Ru₂(dpf)₄Cl] は、室温での有効磁気モーメントは、3.97 μ_B であり、S=3/2 であることを確認しており、集積体中でこのようなスピン状態が変化するのを発見できたことは大変興味深い。

以上、シアニド金属塩との組み合わせに於いて、ルテニウム(II, III)二核の嵩高い置換基の導入による CN 基の軸位への配位制御によるワイヤー型集積化合物の単離には至らなかったが、ランタン型二核錯体を基本ユニットして用いた集積型化合物の合成的研究を広範囲に行うことができた。いずれも新規化合物で、その点では一定の成果を得たと考えられる。本研究で確立された合成手段および磁氣的データは、今後、磁性体に限らず、電導体あるいは誘電体の新規物質群の創成にとって貴重な研究指針になると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 19 件)

- (1) Masahiro Mikuriya, Chihiro Yamakawa, Naoyuki Masuda, Daisuke Yoshioka, Sayuri Yamaguchi, Hidetoshi Yamada, Tsutomu Mizuta, Naomi Kawata, Hidekazu Tanaka, and Makoto Handa, Dinuclear Copper(II) 3,5,4-Tri-*O*-benzylgallate, *Open Chem. J.*, **2019**, 6, 19-26.
DOI: 10.2174/1874842201906010019
- (2) Makoto Handa, Haruki Yairi, Natsumi Yano, Minoru Mitsumi, Hiroshi Sakiyama, Masaharu Kitashima, Kazuhito Inoue, Ryoji Mitsuhashi, Masahiro Mikuriya, Haruo Akashi, and Yusuke Kataoka, Magnetic and Electrochemical Properties of Lantern-Type Dinuclear Ru(II,III) Complexes with Axial Chloride Ions or Water Molecules, *Magnetochem.*, **2019**, 5, 18.
DOI: 10.3390/magnetochemistry5010018
- (3) Hideaki Ishida, Makoto Handa, Ichiro Hiromitsu, Seiji Ujiie, Daisuke Yoshioka, Ryoji Mitsuhashi and Masahiro Mikuriya, Magnetic and liquid-crystalline properties of chlorido- and cyanato-bridged chain complexes of mixed-valent dinuclear ruthenium(II,III) 3,4,5-trialkoxybenzoates, *New. J. Chem.*, **2019**, 43, 1134-1145.
DOI: 10.1039/c8nj03436b
- (4) Makoto Handa, Hiroshi Kamada, Daisuke Yoshioka, Ichiro Hiromitsu, Kuninobu Kasuga, and Masahiro Mikuriya, Crystal Structure of a Supramolecular Complex Built Up from Molybdenum(II) Trifluoroacetate and Copper(II) Schiff-Base Components, [{CuL^{t-Bu}}]₂{Mo₂(O₂CCF₃)₄}(H₂O)₂]_n, H₂L^{t-Bu} = 2,3-bis((5-tert-butyl-2-hydroxybenzylidene)amino)-2,3-butenedinitrile, *X-ray Struct. Alal. Online*, **2018**, 34, 59-62.
DOI: 10.2116/xraystruct.34.59

- (5) Masahiro Mikuriya, Shun Kawauchi, Daisuke Yoshioka, Ryoji Mitsuhashi, and Makoto Handa, Crystal Structure of Mixed-metal Complex of Paddle-wheel-type Dinuclear Ruthenium(II,III) Carboxylate and Tetracyanidopalladate(II), *X-ray Struct. Alal. Online*, **2018**, *34*, 37-39.
DOI: 10.2116/xraystruct.34.37
- (6) Makoto Handa, Natsumi Yano, Airi Okuno, Hiroki Nakai, Minoru Mitsumi, Masahiro Mikuriya, and Yusuke Kataoka, Synthesis, Structure and Magnetic and Electrochemical Properties of Tetrakis(benzamidato)diruthenium(II,III) Tetrafluoroborate, *Magnetochemistry*, **2018**, *34*, 21.
DOI: 10.3390/magnetochemistry4020021
- (7) Makoto Handa, Satoshi Nishiura, Takafumi Masuda, Natsumi Yano, Masahiro Mikuriya, Yusuke Kataoka, Synthesis, Structure, and Properties of a Lantern-type Dinuclear Rhodium(II) Complex *cis*-[Rh₂(4-Me-pf)₂(O₂CCMe₃)₂], 4-Me-pf⁻ = *N,N'*-di-*p*-tolylformamidinate anion, *Chem. Papers*, **2018**, *72*, 841-851.
DOI: 10.1007/s11696-017-0244-2
- (8) Yusuke Kataoka, Saki Mikami, Hiroshi Sakiyama, Minoru Mitsumi, Tatsuya Kawamoto, and Makoto Handa, A neutral paddlewheel-type diruthenium(III) complex with benzamidinate ligands: synthesis, crystal structure, magnetism, and electrochemical and absorption properties, *Polyhedron*, **2017**, *136*, 87-92.
DOI: 10.1016/j.poly.2017.03.005
- (9) M. Mikuriya, D. Yoshioka, R. Mitsuhashi, D. Luneau, D. Matoga, J. Szklarzewicz, and M. Handa, Magnetic Material Based on Mixed-Valent Dinuclear Pivalate and Cyanidometalate, *Acta Physica Polonica A*, **2017**, *131*, 120-123.
DOI: 10.12693/APhysPolA.131.120
- (10) Masahiro Mikuriya, Shun Kawauchi, Kenta Ono, Ryoji Mitsuhashi, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno, Hidekazu Tanaka, and Makoto Handa, Two-Dimensional Chain Complex Based on Diruthenium(II,III) Acetate and Tetracyanidoplatinate(II), *J. Supercond. Nov. Magn.*, **2017**, *30*, 2007-2010.
DOI: 10.1007/s10948-016-3643-7

〔学会発表〕(計 32 件)

- (1) Makoto Handa, Airi Okuno, Natsumi Yano, Hotoshi Sakiyama, Minoru Mitsumi, Tatsuya Kawamoto, Yusuke Kataoka, Structures and Properties of Paddlewheel-type Diruthenium(III,III) Complexes with Benzamidinate Ligand, The 25th International SPACC Symposium, Okinawa, 23-25, November, 2018.
- (2) 今崎那奈子, 片岡祐介, 奥野愛里, 崎山博史, 満身稔, 半田 真, アミノピリジンを配位子に用いたパドルホイール型ルテニウム二核錯体の合成と電子状態, 2018 年日本化学会中国四国支部大会, 愛媛大(松山市), 2018 年 11 月 17-18 日.
- (3) Makoto Handa, Hiroki Nakai, Natsumi Yano, Airi Okuno, Minoru Mitsumi, Masahiro Mikuriya, Yusuke Kataoka, Structures and Properties of Paddlewheel-type Diruthenium(III,III) Complexes with Benzamidinate Structure and Magnetic Property of Tetrakis(benzamidato) diruthenium(II,III) Tetrafluoroborate, 43th International Conference on Coordination Chemistry, Sendai, Japan, July 30 - August 4, 2018.
- (4) 奥野愛里, 片岡祐介, 崎山博史, 満身稔, 川本達也, 半田 真, ベンズアミジナート架橋を有するパドルホイール型ルテニウム二核錯体の電子状態と磁気的性質, 錯体化学会第 68 回討論会, 仙台市, 2018 年 7 月 28 - 30 日.
- (5) Masahiro Mikuriya and Makoto Handa, Metal-Assembled Complexes of Copper-Acetate Type Building Blocks, 3rd International Conference on Functional Molecular Materials, FUNMAT 2017, Krakow, Poland, Nov. 25-27, 2017.
- (6) 半田 真, 矢入永基, 矢野なつみ, 満身 稔, 崎山博史, 三橋了爾, 御厨 正博, 赤司治夫, 片岡祐介, カルボン酸架橋ランタン型ルテニウム(II,III)二核錯体の磁気的性質および電気化学的性質に及ぼす軸配位子の影響, 2017 年日本化学会中国四国支部大会, 鳥取市, 2017 年 11 月 11-12 日.
- (7) 西浦聡志, 矢野なつみ, 満身 稔, 御厨正博, 片岡祐介, 半田 真, ホルムアミジナートイオンとカルボン酸イオンを分子内架橋配位子とするランタン型ロジウム二核錯体の電気化学的性質と磁気的性質, 2017 年日本化学会中国四国支部大会, 鳥取市, 2017 年 11 月 11-12 日.
- (8) 奥野愛里, 片岡祐介, 矢野なつみ, 崎山博史, 満身 稔, 半田 真, テトラキス(ベンズアミジナート)ルテニウム二核錯体の軸配位子に依存する電子状態, 2017 年日本化学会中国四

- 国支部大会，鳥取市，2017年11月11-12日。
- (9) 矢入永基，矢野なつみ，満身 稔，三橋了爾，御厨正博，片岡祐介，半田 真，ランタン型ルテニウム二核とシアニド金属酸イオンからなる配位高分子錯体，錯体化学会第 67 回討論会，北海道大学（札幌市）2017年9月16-18日。
 - (10) 西浦聡志，矢野なつみ，御厨正博，田中秀和，川本達也，片岡祐介，半田 真，ホルムアミジナートイオンとカルボン酸イオンを分子内架橋配位子とするランタン型ロジウム二核を連結したポリマー錯体，錯体化学会第 67 回討論会，北海道大学（札幌市），2017年9月16-18日。
 - (11) 奥野愛里，片岡祐介，矢野なつみ，崎山博史，満身 稔，半田 真，テトラキス(ベンズアミジナート)ルテニウム二核錯体の合成，錯体化学会第67回討論会，北海道大学（札幌），2017年9月16-18日。
 - (12) Masahiro Mikuriya, Chihiro Yamakawa, Kensuke Tanabe, Daisuke, Yoshioka, Ryoji Mitsuhashi, Hidekazu Tanaka, and Makoto Handa, Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Property, and N₂-Gas-Adsorption Property of Dinuclear Copper(II) 3,4,5-Trimethoxybenzoate, 3rd International Porous Powder Materials, Kusadasi, Turkey, Sept. 12-15, 2017.
 - (13) Masahiro Mikuriya, Hideaki Ishida, Seiji Ujiie, and Makoto Handa, Liquid crystalline properties of chain complexes based on dinuclear ruthenium carboxylates, 10th Liquid Matter Conference, Ljubljana, Slovenia, Jul. 17-21, 2017.
 - (14) Makoto Handa, Satoshi Nishiura, Takafumi Masuda, Natsumi Yano, Masahiro Mikuriya, and Yusuke Kataoka, Synthesis, Structures, and Properties of a Lantern-type Dinuclear Rhodium(II) Complex *cis*-[Rh₂(4-Me-pf)₂(O₂CMe₃)₂], 4-Me-pf = *N,N'*-di-*p*-tolylformamidinate anion, XXVI. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice, Slovakia, Jun. 4, 2017.
 - (15) Makoto Handa, Satoshi Nishihara, Natsumi Yano, Takafumi Masuda, Masahiro Mikuriya, and Yusuke Kataoka, Structures and properties of pyz and 4,4'-bpy adduct polymers of lantern-type dirhodium(II) units with formamidinate and pivalate intra-dimer bridges, 第97回日本化学会春季年会，慶応義塾大学（横浜市），2017年3月16-19日。
 - (16) Masahiro Mikuriya, Chihiro Yamakawa, Daisuke Yoshioka, Ryoji Mitsuhashi, Hidekazu, Tanaka, Makoto Handa, Copper(II) benzoate with trimethoxy groups, Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Lisbon, Portugal, March 6-10, 2017.

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：片岡 祐介

ローマ字氏名：(KATAOKA, yusuke)

所属研究機関名：島根大学

部局名：学術研究院環境システム科学系

職名：助教

研究者番号：20725543