

ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ネットワークの構造制御と磁気特性

(兵庫県立大院理¹) ○池田 祥貴¹・高村 一輝¹・小澤 芳樹¹・田原 圭志朗¹山口 明¹・山根 悠¹・住山 昭彦¹・阿部 正明¹

Structural Control and Magnetic Properties of Hydrogen-Bonded Honeycomb Networks Composed of Trinuclear Ruthenium Cluster (¹*Graduate School of Science, Univ. of Hyogo*)
Shoki Ikeda,¹ Kazuki Takamura,¹ Yoshiki Ozawa,¹ Keishiro Tahara,¹ Akira Yamaguchi,¹ Yu Yamane,¹ Akihiko Sumiyama,¹ Masaaki Abe¹

The use of intermolecular weak interactions is a powerful strategy for the design of structures and functions of metal-assembled complexes. In our previous study, we have isolated and structurally determined hydrogen-bonded honeycomb network crystals derived from trinuclear ruthenium complexes with isonicotinic amides (ina) as a PF_6^- salt, in which intermolecular $\text{N-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds gave two types of honeycomb structures, planar-shaped or wavy-shaped 2D sheets, obtained as polymorphs either in a pure form or as their mixture depending on crystallization conditions. In this study, we have found that by using a BF_4^- counter anion only the planar honeycomb was selectively formed. The BF_4^- salt was structurally determined by SC-XRD analysis and also by PXRD for the bulk solid. By adopting an appropriate condition, only an amorphous form was obtained but it was transformed to the planar honeycomb by exposing to soluble VOC vapors. Temperature-dependent magnetic susceptibility was also studied with a SQUID magnetometer for the PF_6^- and BF_4^- salts to discuss the magnetic behavior of the anion-dependent coordination networks in the crystalline and the amorphous forms.

Keywords : Ruthenium; Trinuclear complex; Hydrogen-bond; Honeycomb Networks; Magnetic properties

多段階のレドックス特性やスピン制御性を有するルテニウム三核錯体の新たな構造形成戦略として水素結合の利用に着目した。我々は先に、分子間に $\text{N-H}\cdots\text{O}$ の水素結合を持つイソニコチンアミドが配位するルテニウム三核錯体(Fig.1.a)を単位とした、水素結合型ハニカムネットワーク結晶(Fig.1.b)を PF_6^- 塩として単離している。 PF_6^- 塩には波型ハニカム結晶 1 種(Fig.1.c)、平面型ハニカム結晶 2 種(Fig.1.d)の合計 3 種の結晶多形が存在することが分かっている。本研究では、 BF_4^- を対アニオンとする結晶を新たに単離し構造解析したところ、 PF_6^- 塩ではマイナーであった平面型ハニカム結晶のみが得られることを見出した。本発表では、これまでに PF_6^- 塩において回収することが困難であったアモルファス固体を単離することに成功し、溶解性溶媒の蒸気に曝すことによって結晶性が回復し、また 3 種の中の一つの構造のみになることを見出した。また、 PF_6^- 塩、 BF_4^- 塩の固体の SQUID 法による磁化率の温度依存性を測定し、磁氣的相互作用へ及ぼす多形構造の効果についても議論する。

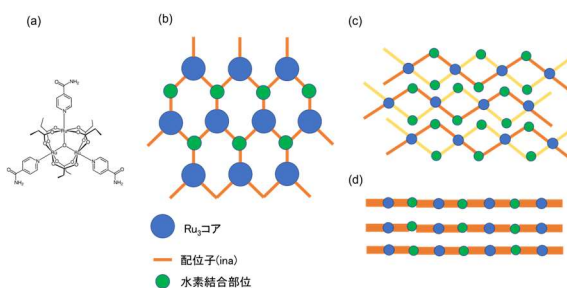


Fig. 1. (a) Ru 三核錯体の構造. (b) 2D ハニカムシート. (c) 波型ハニカムシートの積層構造. (d) 平面型ハニカムシートの積層構造.