

(様式第5号)

## XAFS 法による新奇ルテニウム錯体の電子構造の研究 XAFS study of electronic structures of novel ruthenium complexes

和達大樹<sup>A</sup>、高橋龍之介<sup>A</sup>、森野喬<sup>A</sup>、阿部正明<sup>A</sup>  
Hiroki Wadati<sup>A</sup>, Ryunosuke Takahashi<sup>A</sup>, Takashi Morino<sup>A</sup>, Masaaki Abe<sup>A</sup>,

<sup>A</sup>兵庫県立大  
<sup>A</sup>Hyogo Pref. Univ.

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

最近合成が可能となった $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]^{n+}$ 型錯体を対象に、その金属価数やスピン・電荷秩序が、配位子の種類と組み合わせ(RCOO<sup>-</sup>, L)、全体電荷(n)、電荷補償アニオン、結晶パッキングや包接溶媒の有無によりどのように影響されるかをRu L端のXAFS法により研究した。1cpy, 1'cpy, [1cpy]PF<sub>6</sub> 3つの錯体について、[1cpy]PF<sub>6</sub>が最も高エネルギー寄りでは3価に近い結果となった。

### (English)

For  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]^{n+}$  type complexes which have recently become available for synthesis, we studied how their metal valence and spin / charge order are determined by the type of ligand (RCOO<sup>-</sup>, L), total charge (n), the presence or absence of charge-compensating anions, crystal packing and inclusion solvents by the Ru L-edge XAFS method. For the three complexes of 1cpy, 1'cpy, and [1cpy] PF<sub>6</sub>, [1cpy] PF<sub>6</sub> was found to be most close to trivalent.

### 2. 背景と目的

分子エレクトロニクスの実現と社会実装に向けて、スイッチやメモリーとして機能する分子デバイスの開発とその学理構築が急がれている。中でも「混合原子価多核錯体 (mixed-valent polynuclear complexes, MVPCs)」は、熱や光、圧力等の外部刺激により分子内の電荷分布が揺動する性質を有するものがあり、デバイスの磁気・光学特性の制御につながる有力素材として期待されている。申請者はこれまで、3つのRuが酸化還元中心となる「オキソ-カルボキシラト架橋ルテニウム(Ru)三核錯体」の結晶試料を対象に、その電子密度分布解析(SPring-8 BL02B1, 100 K)を実施したところ、Ru形式価数が(+2, +3, +3)であるものは、実際には配位子からRu中心へ電荷流入するとともに、平均原子価の状態を呈することを見出した。

本研究では、最近合成が可能となった $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]^{n+}$ 型錯体の10種以上の結晶試料を対象に、その金属価数やスピン・電荷秩序が、配位子の種類と組み合わせ(RCOO<sup>-</sup>, L)、全体電荷(n)、電荷補償アニオン、結晶パッキングや包接溶媒の有無により、どのように影響されるかをXAFS法により検討したいと考えた。XANES領域から得られるRu価数、EXAFS領域から得られるRu-O、Ru-N結合距離の分子組成依存と温度変化に特に着目し、混合原子価状態を担う余剰電子がどのように分配されるか、価数揺動ダイナミクスが観測されるかを明らかにする。これらの知見を統合し、実測データに基づく混合原子価状態の真の描像を得ることを目指す。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

作製したRu錯体を持ち込み、蛍光法によるXAFS測定を行った。3 keV付近のtender X線を用いてRu L端での電子状態と局所構造を室温において測定した。電子収量と蛍光収量の両方測定を行った。蛍光X線としてはRuのL<sub>α</sub>, L<sub>β</sub>線を用い、エネルギー分解できるシリコンドリフト検出器(SDD)で測定した。図1にXAFS測定のセットアップと試料ホルダーを示す。

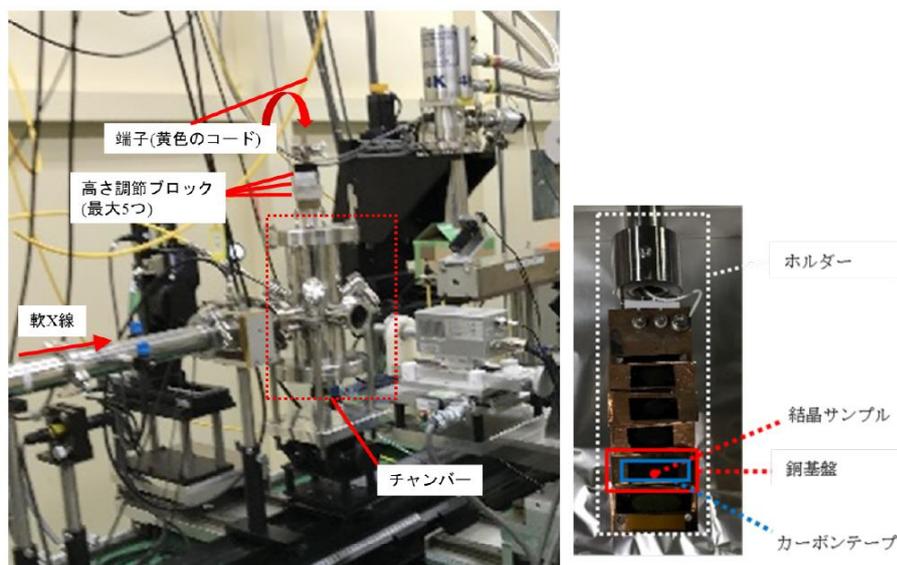


図1 : XAFS測定のセットアップと試料ホルダー。

### 4. 実験結果と考察

1cpy, 1'cpy, [1cpy]PF<sub>6</sub> 3つの錯体については、Cl K端がRu L<sub>3</sub>端の近くにあるため、測定は難航したが、図2のような結果が得られ、[1cpy]PF<sub>6</sub>が最も高エネルギー寄りで3価に近い結果となった。また、X線吸収の時間スケールにおいてもルテニウム電子の非局在化が明らかになった。

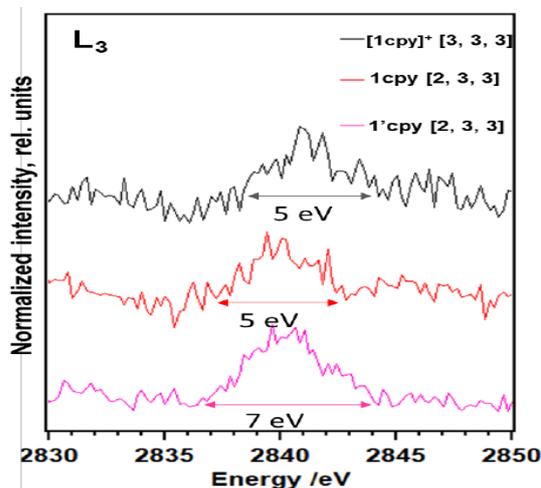


図2 : 1cpy, 1'cpy, [1cpy]PF<sub>6</sub> のRu L<sub>3</sub>端のXAFSスペクトル。

### 5. 今後の課題

本研究により、1cpy, 1'cpy, [1cpy]PF<sub>6</sub> 3つの錯体についてRuの価数の決定ができたが、Clを含まない錯体の合成により、さらに明確な結論を得たいと感じる。また、実験室でのXPSやラマン分光測定なども組み合わせることで、これらの錯体の電子状態の全貌を明らかにできると考えている。

### 6. 参考文献

類似の研究として

Igor Alperovich et al., J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 39, 15786–15794.  
を参考にした。

**7. 論文発表・特許**（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

本研究成果についての論文を現在準備中で、2021年度の発表を目指している。

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

XAFS、錯体、ルテニウム

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2017年度実施課題は2019年度末が期限となります）。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告 （報告時期：2022年3月）