

2-ピレンカルボン酸架橋パドルホイール型二核錯体の構造と電子物性

(名大院工) ○高木 恋・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口 弘章・松田 亮太郎

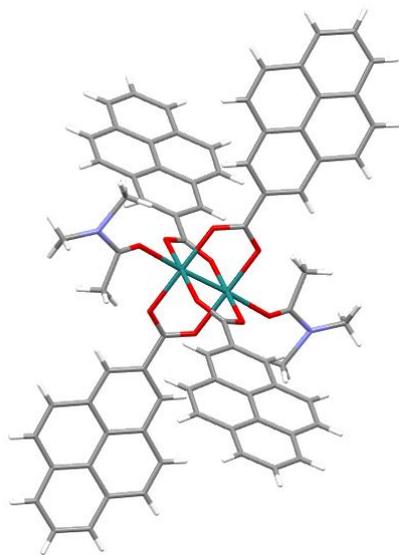
Structures and Electronic Properties of Paddlewheel-type Dinuclear Complexes with 2-Pyrenecarboxylate Bridging Ligands (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*)

○Ren Takaki, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

The redox properties of dinuclear ruthenium and rhodium complexes have been widely studied. In addition, some dinuclear rhodium complexes with π -conjugated planar ligands have been known to form porous frameworks in the solid state by stacking interactions between the ligands. In this study, we synthesized dinuclear ruthenium and rhodium complexes bridged by 2-pyrenecarboxylate ligands as large π -conjugated planar moieties. Although the Ruthenium complexes were in the Ru(II,II) oxidation state, where the δ^* orbital is doubly occupied, the larger the stacking interaction, the higher the electrical conductivity was. This result suggests that a δ - π conjugation affects the electrical conductivity.

Keywords : Paddle-wheel type complex; Electrical conductivity; π -Stacking; Ruthenium

パドルホイール型二核錯体は2つの金属イオンを4つの配位子が架橋した十字型錯体であり、金属イオンのd軌道同士の相互作用に基づく多様なフロンティア軌道を有する。この錯体はその電子構造に由来した磁性や触媒特性などのユニークな性質を示し、中でもルテニウムやロジウムの二核錯体における中心金属の酸化還元特性は広く研究されている。また、ロジウム二核錯体などでは固体中で π 共役平面分子同士の積層相互作用により、多孔性フレームワークが形成されることも知られている¹⁾。本研究では、広い π 共役平面部位を有する2-ピレンカルボン酸配位子(pyrCOO⁻)で架橋されたルテニウム、ロジウムの二核錯体[M₂(pyrCOO)₄(L)₂] (M: Ru, Rh; L: 軸配位した溶媒分子)を合成した(図)。これらの錯体では、 δ^* 軌道と配位子の π 軌道とが相互作用した δ - π 共役に由来する電子物性が発現すると期待されるが、合成されたルテニウム二核錯体の酸化状態はRu(II,II)であり、 δ^* 軌道は完全に占有されていると考えられる。しかし、ルテニウム錯体のペレット試料の電気伝導度測定を行ったところ、ピレン骨格の積層相互作用が大きいものほど伝導度が高くなる傾向があり、 δ - π 共役が伝導物性に影響を与えている可能性が示唆された。



1) S. Masaoka et al, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 6122