

ピラジン誘導体を用いたルテニウム三核配位高分子薄膜の合成と各酸化状態の色調制御

(兵庫県立大院理¹) ○星尾 隆徳¹・下元 直樹¹・小澤 芳樹¹、阿部 正明¹

Synthesis and Color Control of Each Oxidation State of Coordination-Polymer Thin Films Prepared from Trinuclear Ruthenium Clusters and Pyrazine Derivatives (¹*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Takanori Hoshio¹, Naoki Shimomoto¹, Yoshiki Ozawa¹, Masaaki Abe¹

We have previously found that an oxo-centered triruthenium (Ru_3) cluster with terminal pyrazine (pz) ligands is an excellent monomer for spontaneous formation of redox-active coordination-polymer films which exhibit reversible multistep redox processes and multistate electrochromic (EC) response. In this study, we aimed to investigate ligand effects on the growth process, redox stability, and color control of Ru_3 -EC thin films. In addition to pz, 2,5-dimethylpyrazine (2,5-dmpz) and 2,3-diaminopyrazine (2,3-dapz) have been chosen to control the resultant thin-film properties through tuning the substituents on the pz ring.

Keywords: Ruthenium, Trinuclear complexes, Thin film, Pyrazine derivatives, Redox property

レドックス活性錯体は、クロミック色素やレドックス応答材料の基幹分子として、またレドックス触媒としての応用など、多様な観点から学術研究が進められている。我々はレドックス活性な配位高分子合成の視点から、多段階かつ可逆なレドックス応答性を示す Ru 三核錯体に着目し、これをユニットとした材料開発とその生成プロセス機構を調査している[1,2]。さらに最近では、類似ユニットを用いる別法として、末端にピラジン(pz)を有する Ru 三核(+2,+3,+3)錯体をモノマーとして溶液中に溶かすことで自発的な錯体連結化が進行し、その結果、基板上へ数 nm～数百 nm 厚みの配位高分子薄膜が形成されることを見出した。生成した薄膜は、 Ru_3 錯体のレドックス特性に由来する計 4 つのレドックス状態を与えるマルチエレクトロクロミック特性を示す。本研究では、電気化学的に特異な性質を示すこの Ru_3 薄膜の成長プロセスとレドックス耐性および色調制御における配位子効果を調査することを目的とした。配位子 L として pz に加え 2,5-ジメチルピラジン(2,5-dmpz)と 2,3-ジアミノピラジン(2,3-dapz)を選択し(Fig. 1)、pz 環上置換基の電子・立体効果について検討した。

3 種の Ru_3 薄膜の UV-vis-NIR スペクトル(Fig. 2)では、観測される 2 つの吸収帯はピラジン環置換基の電子供与性が増すほどブルーシフトした。この傾向はすべての酸化状態 $\text{Ru}_3(+3,+3,+4) \sim \text{Ru}_3(+2,+2,+3)$ において共通であった。pz と 2,5-dmpz 薄膜では数分～数時間の電位印加によりポリマーからモノマーの溶離が起きた。一方 2,3-dapz 薄膜では電位サイクル過程で基板表面からの剥離と自立膜生成が観察された。

[文献] 1) Inoue, Abe, and Yoshimoto, *Langmuir* **2024**, *40*, 16921. 2) Yoshimoto, Abe *et al.*, *Nanoscale*, **2022**, *14*, 8929.

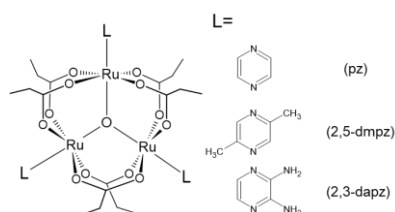


Fig. 1. 薄膜内のモノマー構造と配位子

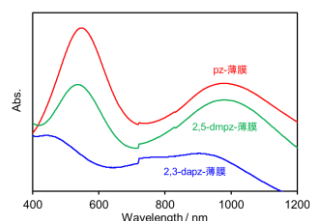


Fig. 2. $\text{Ru}_3(+2,+3,+3)$ 薄膜の UV-vis-NIR スペクトル