

π 電子系を架橋配位子に導入したルテニウム二核錯体の電子状態に関する理論研究: π 電子系の軌道対称性と軌道エネルギーによる考察

(阪大院基礎工¹・島根大理工²・台北科技大³・阪大 QIQB⁴・阪大 RCSEC⁵・阪大 ICS-OTRI⁶・阪大 SRN-OTRI⁷) ○佐々木啓介¹・甘水君佳¹・片岡祐介²・陳秀慧³・許益瑞³・岸亮平^{1,4,5,6}・北河康隆^{1,4,5,6,7}

Theoretical study on electronic states of dinuclear ruthenium complexes that involve π -electron groups in bridging ligands: Discussion based on orbital symmetry and orbital energy of π -electron groups (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University, ³National Taipei University of Technology, ⁴QIQB, Osaka Univ., ⁵RCSEC, Osaka Univ., ⁶ICS-OTRI, Osaka Univ., ⁷SRN-OTRI, Osaka Univ.) ○Keisuke Sasaki,¹ Naoka Amamizu,¹ Yusuke Kataoka,² Hsiu-Hui Chen,³ I-Jui Hsu,³ Ryohei Kishi,^{1,4,5,6} and Yasutaka Kitagawa^{1,4,5,6,7}

Paddle-wheel type dinuclear Ru complexes $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (Fig. 1) are used as catalysts due to their abundant redox properties, and they are also attracting attention as magnetic materials because their spin states depend on the oxidation states. Therefore, a control of the electronic states of the complexes is important for the application of such functional materials. It has been reported that various π -electron groups introduced into the substituent R of these complexes affect the electronic structures of the Ru dinuclear moiety. Therefore, in this study, electronic structures of the complexes that involve π -electron groups in bridging ligands are examined by density functional theory (DFT) calculations, especially in terms of orbital symmetry and orbital energies. The results suggest that the energy of the frontier orbital can be controlled by introducing π -electron groups into the bridging ligands.

Keywords : *frontier orbital; paddle-wheel structure; density functional theory (DFT); π -electron groups*

パドルホイール型ルテニウム二核錯体 $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (Fig. 1)は、豊富な酸化還元特性により触媒として利用されるほか、酸化状態によって磁性が変化するため磁性材料として注目されている。磁性と酸化状態との関係は、配位子も含めた錯体全体の電子状態を考慮しなければならない。したがって、機能性材料への応用には、錯体全体の電子状態の議論が重要になる。実際、この錯体の置換基 R に導入された種々の π 電子系が、Ru 二核部位の電子状態に影響を与えることが示唆されている¹⁾。しかし、その詳細は明らかにされていない。そこで本研究では、架橋配位子に π 電子系を導入した錯体において、密度汎関数理論(DFT)計算を用いて電子状態の解析を行い、 π 電子系の対称性や軌道エネルギーという視点から錯体の電子状態を議論した。その結果、架橋配位子に導入した π 電子系によりフロンティア軌道のエネルギーを制御できることが示唆された。

1) S. Furukawa, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6464-6472.

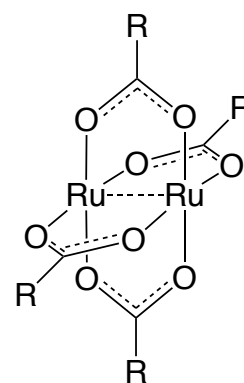


Fig. 1. Structure of $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ complex