

プロトン受容部位を有すテトラチオオキサレート架橋
二核ニッケルジチオレン錯体の物性

(¹京大院理、²JASRI/Spring-8、³JST-CREST)

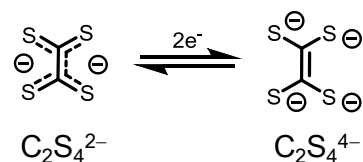
○¹林 幹大、²杉本邦久、²藤原明比古、^{1,3}北川 宏

**Properties of a tetrathiooxalate(tto)-bridged dinuclear nickel
dithiolene complex comprising proton acceptor sites**

(¹Graduate School of Science, Kyoto Univ. ²JASRI/SPring-8, ³JST-CREST)

○¹Mikihiko HAYASHI, ²Kunihisa SUGIMOTO, ²Akihiko FUJIWARA, ^{1,3}Hiroshi KITAGAWA

【序論】 テトラチオオキサレートジアニオン (tto^{2-}) 骨格は電子受容能を有し、2 電子酸化還元挙動を経てその価数を $-2 \leftrightarrow -4$ と変化させる (Scheme 1)。 tto^{2-} 骨格由来の特異な電子状態として、 tto 架橋チタン二核錯体では、配位周りの歪みに起因したチタンイオンの d 軌道から tto^{2-} 骨格の空の π 軌道への逆供与による強い電荷の非局在化がおこり、 tto^{2-} 骨格の炭素—炭素結合距離が単結合と二重結合の中間状態をとる (¹)。また、 tto^{2-} 骨格由来の物性として、ニッケルや銅との配位性重合体が、機構は未解明ながら 1 S cm^{-1} 程度の伝導性を示す(²)。これらの特性から、新たな分子性伝導材料として tto 架橋多核ニッケルジチオレン錯体群は注目され、電気化学的な酸化、または電荷移動錯体の形成により得られた粉末が 0.4 S cm^{-1} 程度の伝導性を有することが報告されてきた (³)。しかしながら、これら錯体の困難な合成経路、電気化学的な物性と tto^{2-} 骨格に由来する電子状態との相関が十分に解明されていないこと、伝導性の発現が期待される小さな単位胞を持つ単結晶の報告例ないことがボトルネックとなり、研究は活発ではない。一方で、プロトンは分子へ付加することでその電子状態変化を誘起し、また水素結合は固相において新たな分子間相互作用の発現を促すことが知られている (⁴)。そこで本研究では、両末端にプロトン受容部位としてピラジンジチオラート (pdt) 骨格を配位子とする tto 架橋二核ニッケルジチオレン錯体 (錯体 1) (Figure 1) を合成し、 tto^{2-} 骨格の電子状態の解明、分子間相互作用を有す固相の創出を目的とした。



Scheme 1. 酸化還元挙動

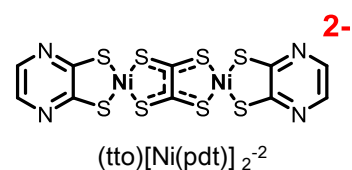
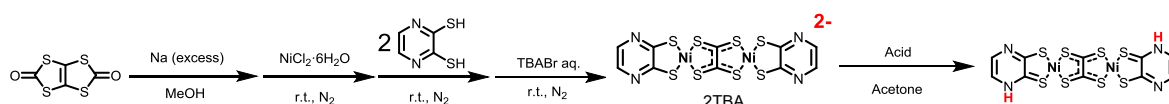


Figure 1. 錯体 1



Scheme 2. 錯体 1、錯体 1-H の合成

【実験】 目的の二核錯体のジアニオン体のテトラブチルアンモニウム塩 ((tto)[Ni(pdt)]₂TBA₂: 錯体 1) とプロトン付加体 ((tto)[Ni(Hpdt)]₂: 錯体 1-H) は各々

上記反応経路 (Scheme 2) により合成した。同定は $^1\text{H NMR}$ 、単結晶 X 線構造解析、元素分析により行った。

【結果と考察】 錯体 1、錯体 1-H の 100 K における単結晶 X 線構造解析により、両錯体はねじれ角の異なる歪んだ平面四配位を有し、 tto^{-2} 骨格の炭素—炭素結合距離は単結合と二重結合の中間状態をとることを明らかとした。これより、両錯体において tto^{-2} 骨格はニッケル二核間の電荷を非局在化していることが示唆される。また、錯体 1 において、温度可変の単結晶 X 線構造解析と共鳴ラマン分光測定を用い、配位周りのねじれ角変化と炭素—炭素結合距離の相関を調査したが、明瞭な変化は観測されず、電荷の非局在化に対する逆供与の寄与は少ないと考えられる。錯体 1、錯体 1-H を KBr により希釈し測定した電子スペクトルからは、最も強い HOMO から LUMO への遷移に対応する近赤外領域の吸収帯 (1200 nm 付近) が少しブルーシフトすることを明らかとした。この結果はプロトン付加により、HOMO-LUMO のエネルギーギャップが増大したことを示しており、TD-DFT 計算の結果もこの考察を支持している。錯体 1 の電気化学測定から、還元側に 2 つの可逆な酸化還元波 (-0.94, -1.66 eV (vs. Fc^+/Fc)) を観測し、酸化側には大きな酸化電流 (0.25 eV) とそれに対応する還元電流 (-0.88 eV) を観測した。DFT 計算の結果より LUMO は tto^{-2} 骨格に広がっているため、錯体 1 は tto^{-2} 骨格の空の π 軌道に由来する電子受容能を有し、一電子還元後の電子間反発は 720 meV 程度であることを明らかとした。酸添加後の電気化学測定より、還元側における酸化還元波のポジティブシフトを観測し、一電子還元後の電子間反発は 400 meV 程度まで変化する (Figure 2)。これは、プロトン付加により還元に伴う電荷の反発が軽減されたためと考えられる。以上の測定より、錯体 1 および錯体 1-H は通常の単核ジチオレン錯体と同様の電子供与性に加え、 tto 架橋部位に由来する電子受容能を併せ持つことを明らかとした。また、錯体 1-H においては水素結合を有す相も見出しており、単結晶 X 線構造解析からニッケル—硫黄間相互作用の存在を明らかとした (Figure 3)。詳しい電子状態や物性は当日議論する予定である。

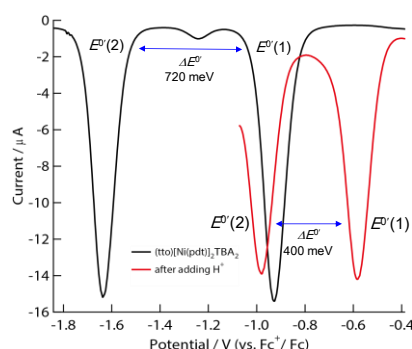


Figure 2. 電気化学測定

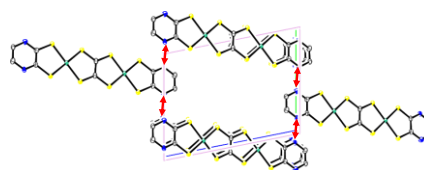


Figure 3. 水素結合ネットワーク

【参考文献】 (1) H. A. Harris *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8602 – (2) J. R. Reynolds *et al.*, *Synth. Met.*, **1989**, 31, 109 – (3) (a) A. E. Pullen *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4163 – (b) K. Kubo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12358 – (4) (a) C. T. Saouma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 7293 – (b) T. Isono *et al.*, *Nat. commun.*, **2013**, 4, 1344 –