

## ニッケルジチオレン錯体を用いた縮退系中性ラジカル状態の探索

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>長崎大院教育

○木村要二郎<sup>1</sup>, 林幹大<sup>1,2</sup>, 吉田幸大<sup>1</sup>, 北川宏<sup>1</sup>

### Exploration of Degenerated Neutral Radical State Based on a Nickel Dithiolene Complex

○Yojiro Kimura<sup>1</sup>, Mikihiro Hayashi<sup>1,2</sup>, Yukihiro Yoshida<sup>1</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Education, Nagasaki University, Japan

**【Abstract】**  $\pi$ -Conjugated molecular materials with hydrogen-bonded lattice have attracted much interest because they have a potential to exhibit unique physical properties derived from proton-coupled electron transfer in solids. Among such materials, quinhydrone complex composed of hydroquinone as a proton-electron donor and 1,4-benzoquinone as a proton-electron acceptor has a potential proton-electron transfer (PET) phase under high pressure, consisting of degenerated neutral radical molecules. In the PET phase, electrical conductivity, magnetism, and dielectricity are expected to coexist. However, there are few materials that have the PET phase under ambient condition due to the instability of the state. In this study, we have focused on nickel dithiolene complexes, because of their multi-redox properties as well as their ligand-based protonation/deprotonation properties, both of which could have a favorable effect on the emergence of the PET state. Theoretical and experimental investigations revealed the stabilization of the state by an introduction of cyano groups to the nickel dithiolene complex. In this work, we discuss chemical and physical properties of a proton-electron donor molecule and its PET state.

**【序】**  $\pi$  共役分子から成る水素結合結晶は、プロトン移動のみならずプロトン共役電子移動に起因する特異な電子構造を有し、新奇な物性を示すため注目されている [1]。そのような物質群の中で、プロトン・電子ドナーであるヒドロキノンとプロトン・電子アクセプターである 1,4-ベンゾキノンから成るキンヒドロン錯体は、高圧下でのドナー分子からアクセプター分子へのプロトン・電子移動 (PET) により、縮退系中性ラジカル分子から成る PET 状態に相転移することが知られている (Fig. 1) [2]。このような PET 状態では、分子の  $\pi$  積層と電荷移動によって生じるキャリアに起因する伝導性・磁性や、プロトン移動による誘電性等の複合物性が期待される。しかしながら、縮退系中性ラジカル状態の不安定性のため、常温・常圧下で PET 状態を示す物質の報告例はなく、その電子物性は明らかでない。

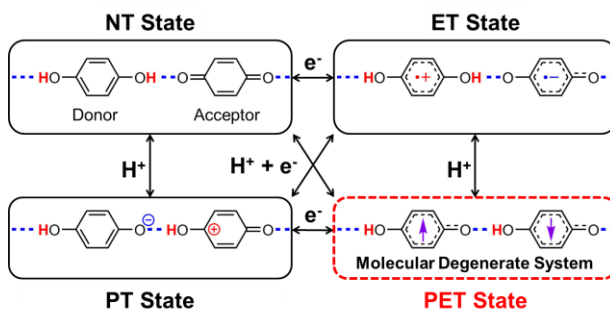


Fig. 1. PET Scheme in Quinhydrone Complex.

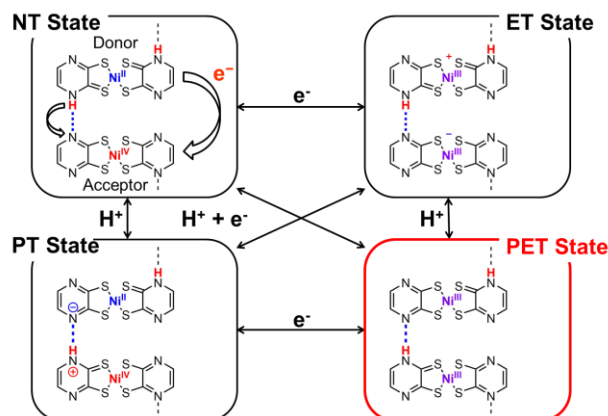


Fig. 2. PET Scheme in a Dithiolene Complex.

本研究では、ニッケルジチオレン錯体の縮退系中性ラジカル状態に着目した (Fig. 2)。ジチオレン錯体は安定な酸化還元特性を有する上に、配位子設計によってプロトン授受能を付与することが可能なため、PET 状態における縮退系中性ラジカル分子を安定化させることが期待される。我々は、先行研究の pyrazinedithiolato 錯体において得られた知見[3]を基に、シアノ基を導入した dicyanopyrazinedithiolato 錯体  $\text{Ni}^{\text{III}}(\text{HL})(\text{L})$  ( $\text{L} = 5,6\text{-dicyanopyrazinedithiolate}$ ; Fig. 3)を用いた縮退系中性ラジカル状態の探索を行った。現在までに、プロトン・電子ドナー分子  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HL})_2$  と縮退系中性ラジカル分子  $\text{Ni}^{\text{III}}(\text{HL})(\text{L})$ の合成に成功している。本発表では、主に縮退系中性ラジカル分子の溶液中での安定性とその固体物性について報告する。

【方法 (実験・理論)】 B3LYP/6-31+G(d, p)を用いた DFT 計算により、pyrazinedithiolato 錯体へのシアノ基導入による縮退系中性ラジカル状態の安定化効果を評価した。

Dicyanopyrazinedithiolato 錯体  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2-}$  の TBA 塩  $(\text{TBA})_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_2]$  [4]に、塩酸を用いてプロトンを付加し、プロトン・電子ドナー分子  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HL})_2$  を得た。さらに、得られた粗結晶をエタノールに溶解させ、ジエチルエーテルを蒸気拡散させることで単結晶を得た。単結晶 X 線構造解析を行い、組成ならびに結晶構造を明らかにした。また、 $(\text{TBA})_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_2]$ を電気化学的に酸化することで  $\text{Ni}^{\text{III}}(\text{HL})(\text{L})$ を得、元素分析及び分光測定により同定を行った。さらに、 $(\text{TBA})_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_2]$ を用いて電位-pH 図 (プールベダイアグラム) を作成し、 $\text{Ni}^{\text{III}}(\text{HL})(\text{L})$ の溶液中での安定性を評価した。

【結果・考察】 DFT 計算から、pyrazinedithiolato 錯体へのシアノ基の導入により、縮退系中性ラジカル分子が著しく安定化することがわかった (Fig. 3)。

単結晶 X 線構造解析から、結晶中で  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HL})_2$  と溶媒分子 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) は  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  水素結合による一次元ラダー構造を構築し、 $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HL})_2$  分子同士は  $\pi$  積層による一次元カラムを構築していることを明らかにした。また、サイクリックボルタンメトリー測定では2つの酸化波が観測され(アセトン溶液中で、 $E^{0/+1} = 0.19 \text{ V}$ ,  $E^{+1/+2} = 1.01 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ ), 電子ドナー性を有することを確認した。

$(\text{TBA})_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_2]$ を用いたプールベダイアグラムから、DFT 計算で示唆されたようにシアノ基の導入により縮退系中性ラジカル状態  $\text{Ni}^{\text{III}}(\text{HL})(\text{L})$ が著しく安定化されることを明らかにした。電解酸化によって得られた  $\text{Ni}^{\text{III}}(\text{HL})(\text{L})$ の多結晶固体は、1.9-300 K の範囲で Curie-Weiss 則に従う常磁性体であることが分かった。

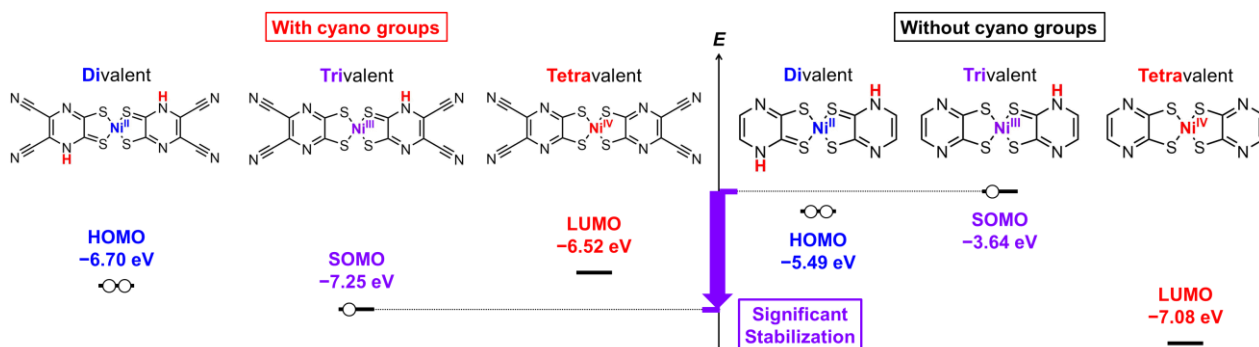


Fig. 3. Theoretical Prediction of the Stabilization of the Radical Species.

### 【参考文献】

- [1] 三谷洋興, 北川宏, 中筋一弘: 高圧力の科学と技術 **10**, 42 (2000).
- [2] T. Mitani *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2299 (1988).
- [3] T. Kubo *et al.* *Inorg. Chem.* **43**, 7301 (2004).
- [4] M. Tomura *et al.* *Synth. Met.* **24**, 197 (1994).