

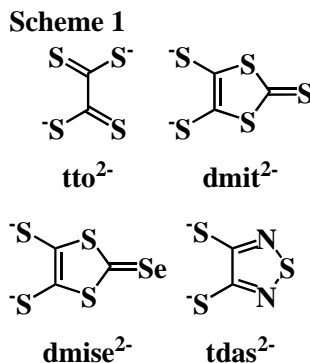
3Fb12

テトラチオオギザレート架橋配位子を有する二核ジチオレン錯体の構造および電子状態

(理研・阪大院理・高エネルギー加速器研究機構) 久保和也・山本 貴・中尾朗子・山本浩史・加藤礼三

【序】分子性導体は、有機分子や錯体分子を構成要素とする電気伝導体である。分子性導体が発現する諸物性は、結晶内での構成分子の配列ならびに、構成分子の電子状態に大きく影響を受ける。我々は分子性導体の新規構成分子として、テトラチオオギザレート (tto) 架橋配位子を有するニッケルおよびパラジウム二核ジチオレン錯体 (cation)₂[(tto)M(S-S)₂] (**1**: cation = Bu₄N⁺, M = Pd²⁺, S-S = dmit²⁻; **2**: cation = PhP⁺, M = Ni²⁺, S-S = dmise²⁻; **3**: cation = Bu₄N⁺, M = Ni²⁺, S-S = tdas²⁻; Scheme 1) を合成し、結晶構造を明らかにすることに成功した。¹しかし、このような二核錯体の電子状態は、未だ詳しく検討されていない。本研究では、錯体 **1-3** の UV-VIS-NIR スペクトル測定、電気化学測定、そして結晶構造を元に行った半経験的分子軌道計算を用いて、当該分子の電子構造を明らかにしたので、それらの結果を報告する。

【結果と考察】電気化学測定 錯体 **1-3** の電気化学測定を、室温でアセトニトリル中(1 × 10⁻³ M)、走引速度を 100 mV/s、参照電極を Ag/Ag⁺、対電極を白金ワイヤー、作用電極をグラッシーカーボンとして、支持塩を用いず測定した。錯体 **1-3** は、E_{1/2} = -0.7 から -0.8 V 付近に可逆な酸化還元波が見られた。



錯体 **2** のみ、-0.2 V 付近に強い還元波が見られた。

UV-VIS-NIR スペクトル

図 1 に錯体 **1-3** の、アセトニトリル中、室温で測定した UV-VIS-NIR スペクトルの結果を示す。二核錯体の HOMO-LUMO 間の遷移に起因する吸収帯 (**1**: 8039 cm⁻¹, ε = 19200; **2**: 8104 cm⁻¹, ε = 65800; **3**: 9091 cm⁻¹, ε = 44900) が観測され、これらの HOMO-LUMO ギャップは、配位子に影響を受けやすいことが分かった。

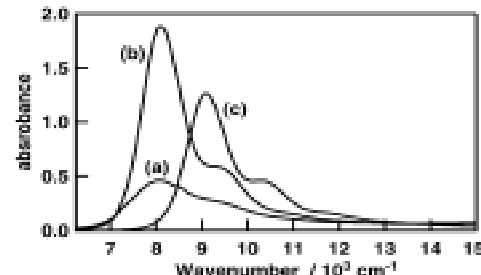


図 1 アセトニトリル中、室温における錯体 (a) **1** (2.42 × 10⁻⁵ M), (b) **2** (2.86 × 10⁻⁵ M), (c) **3** (2.83 × 10⁻⁵ M) の UV-VIS-NIR スペクトル

半経験的分子軌道計算 半経験的分子軌道計算により、錯体 **1-3** の二価アニオンと中性の next-HOMO から next-LUMO までの分子軌道を、基底関数系 B3LYP/LANL2DZ (錯体 **1**)、B3LYP/6-31G (錯体 **2**)、B3LYP/6-31+G* (錯体 **3**)を用いて計算した。錯体 **1** と **2** の各分子軌道は、類似の形状と対称性であるが、錯体 **3** は、前者とは異なる形状と対称性であることが分かった。詳細は当日報告する。

1、久保ら、日本化学会第 85 回春季年会、4G4-42