

"ノンイノセント"配位子の電子状態: 1,2-ジチオレンラジカルアニオン
(S=CH-CH=S⁻)の振電分光測定と量子化学的解析

(京大理¹, 工学院大²)○山口真^{1,2}, 志田忠正¹

Electronic states of "noninnocent" ligand: vibronic spectra and
quantum chemical study of 1,2-dithiolen radical anion (S=CH-CH=S⁻)

(Kyoto Univ¹, Kogakuin Univ²)○Makoto Yamaguchi^{1,2}, Tadamasa Shida¹

【背景と目的】1,2-ジチオレンラジカルアニオン(S=CR-CR=S⁻)などのノンイノセントな配位子がニッケルなどの金属原子に配位した錯体は、多彩な新規電磁性性を発現することから、きわめて活発な研究が進められている¹⁾。その一環として、1,2-ジチオレンラジカルアニオンの分子構造や電子状態も研究されているが、チオカルボニル基は中性でも不安定で多量体を形成しやすいため、実験的研究は α 炭素に嵩高い置換基を有するものに限定されており、最も単純な分子構造のジチオグリオキサールラジカルアニオン(S=CH-CH=S⁻)については理論計算しか報告されていない。われわれは低温有機ガラスマトリックス中での1,4-ジチアンへの電子付加とそれに続く光励起によってジチオグリオキサールのラジカルアニオンが生成することを見出し、その光吸収スペクトルの振電構造を量子化学計算に基づいて帰属し、分子構造と電子状態を明らかにしたので報告する²⁾。

【1,2-ジチオレンラジカルアニオンの生成】石英ガラス製セル(光路長 1.5 mm)に1,4-ジチアンの2-メチルテトラヒドロフラン溶液を入れ、脱気後に77Kで凍結しガンマ線照射すると、エネルギーの大部分は溶媒分子に吸収され、イオン化により放出された電子は捕捉電子となり、近赤外領域に非常に強いブロードな吸収を示す。これは $\lambda > 690\text{nm}$ の光励起で消失し、捕捉電子の一部は溶質と反応し、 $\lambda \sim 330\text{nm}$ に吸収が現れるが、これはチオケトンラジカルアニオンの光吸収スペクトルとの比較およびジメチルスルフィドでの実験結果から、アルキルスルフィドの解離型電子付加反応とそれに続く水素移動で生成したチオアルデヒドラジカルアニオンに帰属された。さらにこの吸収帯を光照射すると、可視領域に振動構造を伴う2つの吸収帯が現れたが、これをジチオグリオキサールのラジカルアニオンに帰属した。【反応経路のDFT計算】上述した反応経路の妥当性をDFT計算により検証した。GAMESSプログラムで長距離補正型の交換相関汎関数(LC-BLYP)とcc-pVDZ基底を用い構造最適化およびTDDFTによる励起エネルギー計算を行った結果を図2

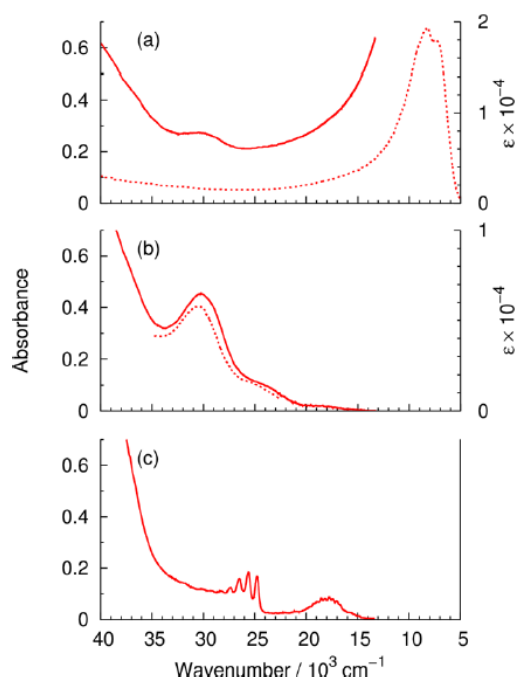
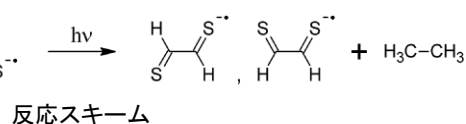


図1 光吸収スペクトル
(a)ガンマ線照射後(破線は捕捉電子の吸収スペクトル) (b)>690nm 光照射後(破線はジ-tert-ブチルチオケトンラジカルアニオン) (c)280~440nm 光照射後

に示す。1,4-ジチアンの解離型電子付加でチオラートアニオンが生成し、水素移動でチオアルデヒドラジカルアニオン(CH₃CH₂SCH₂CHS[•])が生成する。この反応はわずかに吸熱的だが、低温マトリックス中では溶媒のイオン化により生じたカチオンとの静電相互作用によりアニオン状態は相対的に安定化され、反応は発熱的に進行しうると推測される。λ_{max}~330nm の吸収帯はチオアルデヒドラジカルアニオンのππ*遷移に帰属され、光励起によりC-S結合切断と水素移動が起こり、最終的にジチオグリオキサールのラジカルアニオンに至る。

【振電構造のシミュレーション】共役ジエンのラジカルイオンは異なる振電構造を伴う2つの可視光吸収帯を示すことが報告されており、ジチオグリオキサールのラジカルアニオンに帰属されたスペクトルはこれと整合的であるが、帰属を確認するために振電構造のシミュレーションを行った。

cc-pVDZ 基底を用い、4 個の π 軌道と 2 個の n 軌道を active space とし、State-Averaged CASSCF-MRCISD により基底、第3、第4励起状態の構造最適化と基準振動解析および遷移モーメントを Columbus7.0 で計算した。基底状態では trans 体(C_{2h})と cis 体(C_{2v})の 2 つの平面最適化構造が得られ、CH 対称伸縮を除く全対称基準振動モードは4個である。基底および励起状態における全対称基準振動ベクトルと最適化構造を用いて、Duschinsky 効果を考慮した Franck-Condon 因子の計算を FCClasses プログラムで行い、遷移エネルギーおよびモーメントの値から光吸収スペクトルをシミュレートしたところ、図3に示すように実測の特徴を非常によく再現する結果が得られ、ジチオグリオキサールラジカルアニオンの生成を裏付けることができた。

【謝辞】矢持秀起京大教授には本発表で扱った硫黄化合物に関連した有益な情報をいただいた。

【文献】1) E.I. Stiefel, (Ed.) *Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, (2004). 2) M.Yamaguchi and T. Shida, *JPCA*, 120, 3570 (2016).

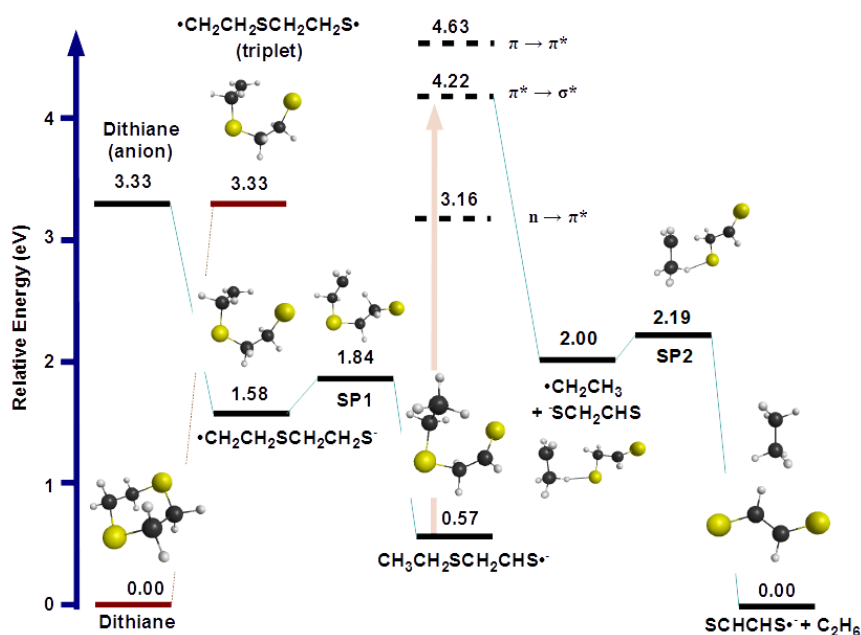


図2 反応経路のDFT計算結果

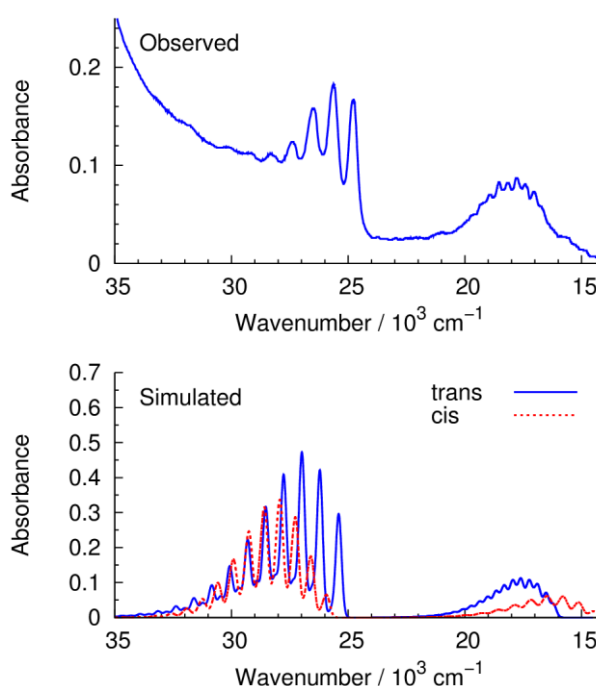


図3 S=CH-CH=Sのスペクトル