

テトラセンラジカルアニオン・ジアニオンの 赤外吸収測定と電子-分子振動相互作用の解析

(埼玉大院理工) ○利根川 直子, 坂本 章

【序】共役 π 電子系を有するラジカルイオンと2価イオン(ジイオン)は、導電性高分子や電荷移動錯体などの機能性物質や光合成反応中心などの生体物質の機能発現と密接な関係がある。そのような共役 π 電子系ラジカルイオン・2価イオンの分子構造と、機能発現に果たす役割を理解する上で、それらの精密な振動スペクトルの測定と解析は重要である。とくに分子振動に伴う電子構造の変化、すなわち電子-分子振動相互作用を詳細に解析する場合、振動分光法(とくに赤外分光法)による精密なスペクトルの測定と理論化学計算による解析が有効である。しかし、赤外分光法による共役 π 電子系ラジカルイオン・2価イオンに関する研究は、中性分子を対象とするものに比べて進んでいない。その大きな要因は、ラジカルイオン・2価イオンが一般に酸素や水に対して不安定だからである。とくに溶液中の種々の有機ラジカル種の赤外吸収スペクトルを精密に測定する方法はなかったに等しい。我々は、これまでに溶液中の共役ラジカルイオンの赤外吸収スペクトルを測定するいくつかの方法を開発してきた[1-3]。そして、実測スペクトルを量子化学計算を併用して解析することにより、分子内電荷移動を引き起す基準振動モードが非常に大きな赤外吸収強度を持つこと(電子-分子振動相互作用)を明らかにしてきた。本研究では、高純度不活性ガス精製装置付グローブボックス内にフーリエ変換赤外分光光度計と紫外・可視分光光度計を導入したシステムを用いて、テトラセンのラジカルアニオンとジアニオンの赤外吸収スペクトルを測定し、密度汎関数法計算により実測スペクトルの帰属と電子-分子振動相互作用の解析を行った。また、多環芳香族化合物の大きさや電子-分子振動相互作用の関係を明らかにするために、ナフタレン、アントラセン、テトラセンのラジカルアニオンの赤外吸収スペクトルを比較した。

【実験】高純度不活性ガス精製装置付グローブボックス(MBRAUN UNIlab)内で、テトラセンのTHF- h_8 及びTHF- d_8 溶液を自作の真空ガラス反応容器中でNaミラーとの接触時間を変えながら還元し、ラジカルアニオンとジアニオンを発生させた。この溶液の赤外吸収スペクトルと電子吸収スペクトルをそれぞれグローブボックス内のフーリエ変換赤外分光光度計(JASCO FTIR-4100)と紫外・可視分光光度計(JASCO V-530)を用いて測定した。

【計算】テトラセンの中性種、ラジカルアニオン、ジアニオンを対象にして、構造最適化・振動数計算を、Gaussian03プログラムを用いてB3LYP/6-311+G**レベルで行った。計算振動数は、実測振動数と対応させて求めた単一のスケールリングファクターを用いてそれぞれスケールリングを行った。

【結果と考察】テトラセンのラジカルアニオンとジアニオンの電子吸収スペクトルは、すでに報告されている吸収スペクトル[4]とよく一致していた。テトラセンのラジカルアニオンとジアニオンの実測および計算赤外吸収スペクトルをそれぞれ図1、図2に示す。ラジカルアニオンの計算赤外スペクトル(図1b)は実測赤外吸収スペクトル(図1a)を良く再現している。一方、ジアニオンの計算赤外スペクトル(図2b)は、ラジカルアニオンに比べると実測スペクトル(図2a)との対応が良くない。特に1700-1200 cm^{-1} 領域の強度パターンをあまり良く再現していない。また、1314 cm^{-1} の実測赤外吸収バンド(図2a)は計算では1338 cm^{-1} (図2b)とな

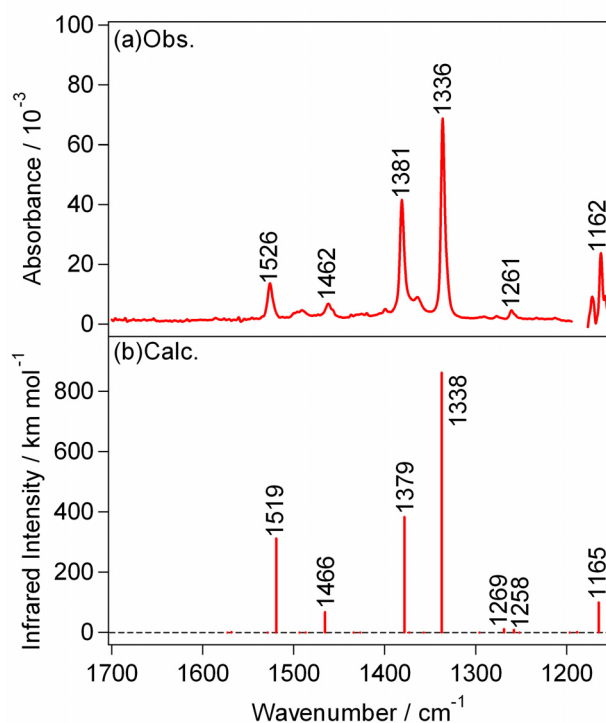


図1 テトラセンラジカルアニオンの実測(a)及び計算(b)赤外吸収スペクトル

っており、比較的大きな差が生じた。実測と計算の対応が良くないことは、アントラセンのジアニオンでも見られており、ジアニオンに特徴的な可能性もあるが、その原因は今のところ、明らかではない。

ラジカルアニオンとジアニオンのスペクトルパターンは、中性種のものとは全く異なっており、赤外吸収強度が増大していた。大きな強度で実測された赤外吸収バンド(ラジカルアニオン; 1526, 1462, 1381, 1336 cm^{-1} (図1a), ジアニオン; 1539, 1468, 1428, 1314 cm^{-1} (図2a))の振動形は、主にCC伸縮振動とCH面内変角振動が、分子の長軸方向の左右において逆位相で振動する面内モード(b_{1u} モード)であった。中性種とラジカルアニオン・ジアニオンの分子構造の違いを考慮すると、これらのモードは分子振動にともない分子の長軸方向の左右で電荷をやり取りするようなモードとわかった。このようなモードでは、分子振動にともない大きな双極子モーメント変化を引き起こすために、赤外吸収強度が増大したと考えられる。

本研究では同一の試料について、電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定しているため、電子吸収スペクトルから決定した試料溶液濃度を用いて、赤外吸収バンドに対するモル吸光係数を求めることができる。ナフタレン、アントラセン、テトラセンのラジカルアニオンの実測赤外吸収スペクトルにおいて、比較的大きな強度で振動モードが類似していたものを図3(ナフタレン; 1362 cm^{-1} , アントラセン; 1384 cm^{-1} , テトラセン; 1381 cm^{-1} (図1a))に示す。これらの赤外吸収バンドのモル吸光係数は、それぞれ181 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$, 1232 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$, 3318 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ であった。ナフタレンやアントラセンのラジカルアニオンに比べ、テトラセンのラジカルアニオンでは分子振動にともなう電荷の移動距離と量が大きいため、双極子モーメント変化も大きく、分子内電荷移動を引き起こす振動モードの赤外吸収強度が大きくなったと考えられる。

【参考文献】

- [1] J.-Y. Kim, Y. Furukawa, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *Synth. Met.*, **129**, 235 – 238 (2002).
- [2] H. Torii, Y. Ueno, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *Can. J. Chem.*, **82**(6), 951 – 963 (2004).
- [3] A. Sakamoto, M. Kuroda, T. Harada, and M. Tasumi, *J. Mol. Struct.*, **735-736**, 3 – 9 (2005).
- [4] P. Balk, G. J. Hoijtink, J. W. H. Schreurs, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas*, **76**, 813 – 823 (1957).

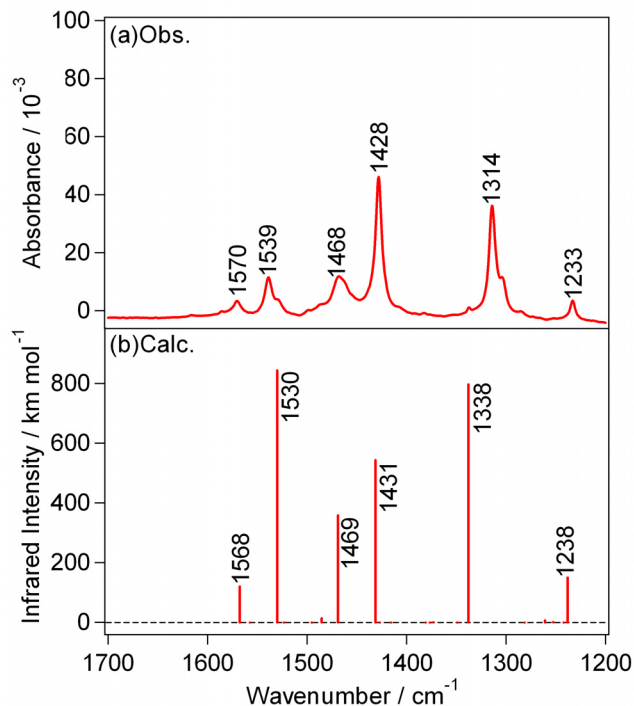


図2 テトラセンジアニオンの実測(a)及び計算(b)赤外吸収スペクトル

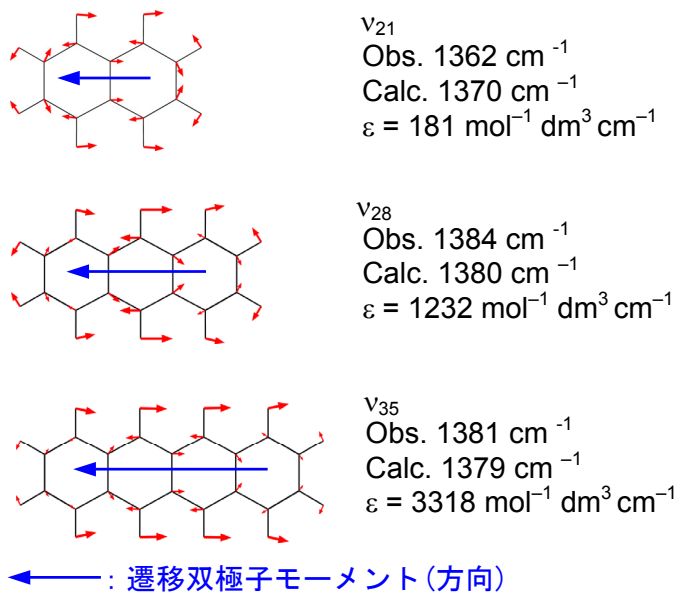


図3 ナフタレン、アントラセン、テトラセンのラジカルアニオンの類似した振動モード