

## 9,9'-ビアントリルの1~4価アニオンの 赤外吸収スペクトルと電子-分子振動相互作用の解析

(埼玉大院理工) ○高橋 泰弘, 坂本 章

【序】共役 $\pi$ 電子系分子のイオン種は、導電性高分子、電荷移動錯体や有機電子デバイスなどのように、電荷の移動をともなって機能を発現する物質の機能発現と密接な関係がある。このような共役 $\pi$ 電子系を有するイオン種が機能発現に果たす役割を理解するために、これらの分子構造と分子振動に伴う電子構造の変化を明らかにすることは有意義である。ここで、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ためには、振動分光法(赤外分光法)による精密なスペクトル測定と量子化学計算による解析が有効な研究手法となる。我々のグループではこれまでナフタレン、アントラセン、ピフェニル、*p*-ターフェニルなどのラジカルアニオン、ジアニオンについて赤外吸収スペクトルを測定し、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こ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を明らかにしてきた。本研究では9,9'-ビアントリル(BA)を対象とした。この分子は溶液中で4価まで還元され、1価~4価のアニオンを与えることが報告されている[1-4]。ただし3価と4価のアニオンについては不安定であるという報告[4-5]があり、今回は1価(ラジカルアニオン)と2価(ジアニオン)を測定対象とした。高純度不活性ガス精製装置付グローブボックス内で試料を還元してラジカルアニオン、ジアニオンを発生させ、それぞれ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た。実測赤外吸収スペクトルを量子化学計算の結果と比較し、振動モードの帰属と電子-分子振動相互作用の解析を試みた。

【実験】高純度不活性ガス(アルゴン)精製装置付グローブボックス(MBRAUN UNILab)内でBAのTHF- $d_8$ 溶液を自作の真空ガラス製反応管中でKミラーとの接触時間を変化させながら還元し、ラジカルアニオンとジアニオンを発生させた。各溶液をCaF<sub>2</sub>セルへ移して、グローブボックス内の紫外・可視分光光度計(JASCO V-530)とフーリエ変換赤外分光光度計(JASCO FTIR-4100)を用いて溶液の電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定した。

【計算】BAの中性種、ラジカルアニオン、ジアニオンを対象として構造最適化と振動数計算をGaussian03プログラムを用いて密度汎関数法B3LYP/6-311+G\*\*レベルで行った。計算振動数に対するスケージングは行っていない。

【結果と考察】BAのKミラーへの接触時間を徐々に長くしながら電子吸収スペクトルを測定すると $\lambda_{\max}$ は666nmから734nmへと変化した。この2つのバンドを分離した電子吸収スペクトルを図1に示す。これまでの報告[1]でBAのラジカルアニオンの $\lambda_{\max}$ は669nm、ジアニオンでは735nmと報告されており、本研究で観測した値に近い。また、図1(a)のスペクトルは文献[2]に報告されているラジカルアニオンのスペクトルとほぼ一致した。よって、本実験においてもBAのラジカルアニオンとジアニオンを生成することができたと考えられる。

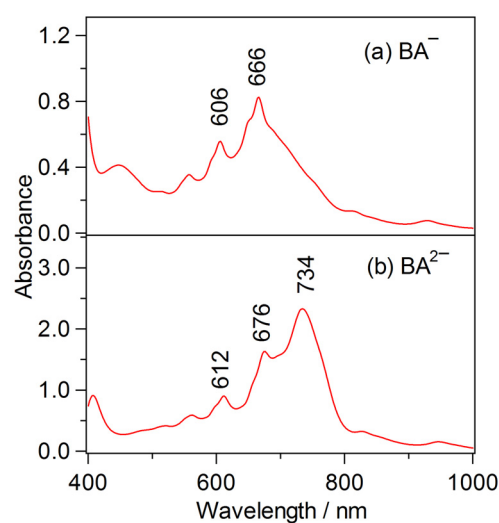


図1 BAのラジカルアニオン(a)及びジアニオン(b)の電子吸収スペクトル

BA のラジカルアニオンとジアニオンの  $1700\text{--}1200\text{cm}^{-1}$  領域の実測および計算の赤外スペクトルをそれぞれ図 2 と図 3 に示す。ラジカルアニオンでは計算スペクトルは実測スペクトルを全く再現しなかった。この不一致の原因は BA のラジカルアニオンにおける電子の局在化と考えられる。文献[2]によると、BA のラジカルアニオンでは電子は  $10^7\text{ s}^{-1}$  のタイムスケールで 2 つのアントラセン環の間で交換されると報告されている。このタイムスケールは本研究で測定している赤外吸収のタイムスケール ( $10^{10}\text{--}10^{11}\text{ s}^{-1}$ ) に比べると非常に遅いので、赤外吸収スペクトルには片方のアントラセン環に電子が局在化した状態のスペクトルが観測されると考えられる。これに対し、本研究の計算スペクトルは 2 つのアントラセン環は等価であるとして求めたものである。これが実測スペクトルと計算スペクトルが全く合わない原因であろう。一方、ジアニオンの計算赤外スペクトルは、図 3 (b) のように  $1325\text{cm}^{-1}$  に 1 本だけ特に大きな強度を持つスペクトルパターンとなった。実測スペクトルでも  $1325\text{cm}^{-1}$  に大きな強度を持つバンドが観測された。しかし、他の領域については計算スペクトルと実測スペクトルの対応は十分とは言えず、今後更なる検討が必要である。ラジカルアニオンとジアニオンの実測赤外吸収スペクトルで最も大きな強度をもつバンドは、ラジカルアニオンでは  $1340\text{cm}^{-1}$ 、ジアニオンでは  $1325\text{cm}^{-1}$  であった。それぞれの赤外吸収バンドに対するモル吸光係数を見積ると、それぞれ約  $800\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$  および約  $2300\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$  であった。この値は赤外吸収バンドとしては非常に大きな値であり、BA はラジカルアニオンやジアニオンになると、分子振動による電荷の移動を伴う特定の基準振動モードの赤外吸収強度が非常に大きくなると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] M. Baumgarten and U. Müller, *Synth. Met.*, **55-57**, 4755–4761 (1993).
- [2] G. Grampp, A. Kapturkiewicz, and J. Salbeck, *Chem. Phys.*, **187**, 391–397 (1994).
- [3] J. Mortensen and J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.*, **175**, 333–335 (1984).
- [4] W. Huber and K. Müllen, *J.C.S. Chem. Comm.*, 698–670 (1980).
- [5] O. Hammerich and J.-M. Savéant, *J.C.S. Chem. Comm.*, 938–940 (1979).

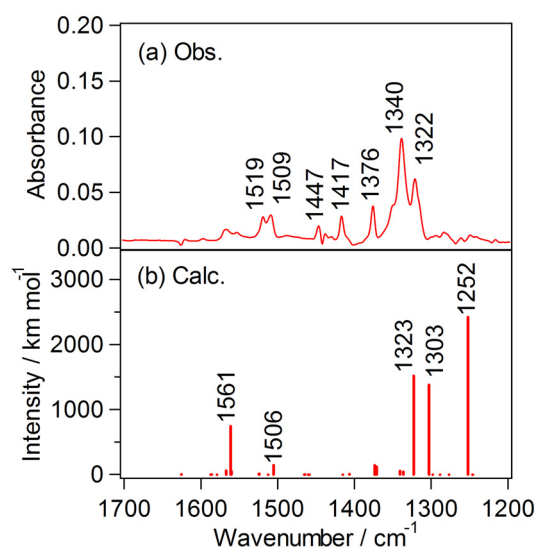


図 2 BA ラジカルアニオンの実測 (a) 及び計算 (b) 赤外吸収スペクトル

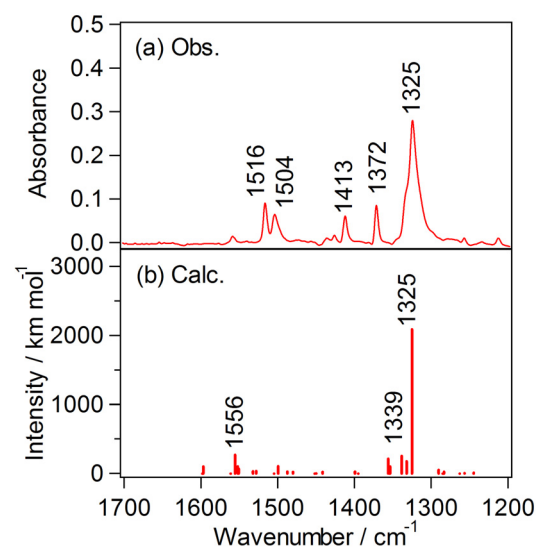


図 3 BA ジアニオンの実測 (a) 及び計算 (b) 赤外吸収スペクトル