

[3₄] (1,2,4,5) シクロファンのラジカルカチオンの 赤外吸収スペクトル測定と電子-分子振動相互作用の解析

(埼玉大院理工¹, 九大先導研²)

○田中 伸樹¹, 坂本 章¹, 新名主 輝男²

【序】共役π電子系分子のイオン種は、導電性高分子や電荷移動錯体などの機能性物質、光合成反応中心などの生体物質、有機 EL 素子や有機 FET 素子などの有機電子デバイスの機能発現と密接な関係がある。このような共役π電子系分子のイオン種が機能発現に果たす役割を理解するうえで、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重要である。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(特に赤外分光法)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に、ナフタレンやビフェニルのラジカルアニオン[1]、アントラセンや*p*-ターフェニルのラジカルアニオン・ジアニオン[2]などの赤外吸収スペクトルの測定とその解析を行い、分子内での電荷の移動を伴う基準振動モードが非常に大きな赤外吸収強度をもつことを明らかにしてきた。本研究では、これまでの分子内における電子-分子振動相互作用の解析を分子間に拡張することを目的として、[3₄] (1,2,4,5) シクロファン(図 1)のイオン種を研究対象とした。[3₄] (1,2,4,5) シクロファンは、2つのベンゼン環が4本の炭素鎖で架橋された、最も単純な2量体分子系であり、サイクリックボルタンメトリーによって、ラジカルカチオンが安定に発生することが報告[3]されている。この[3₄] (1,2,4,5) シクロファンを高純度不活性ガス精製装置付グローブボックス内で酸化してラジカルカチオンを発生させ、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行った。

【実験】酸化剤 FeCl₃ の秤量は窒素雰囲気下の小型グローブボックス内で行い、FeCl₃ の CD₂Cl₂ 溶液の調製、[3₄] (1,2,4,5) シクロファンの CD₂Cl₂ 溶液の調製、酸化およびスペクトル測定は、一貫して高純度不活性ガス(アルゴン)精製装置付グローブボックス(MBRAUN UNIlab)内で行った。溶液を CaF₂ 製セルに移し、電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを、それぞれ紫外・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)を用いて測定した。

【計算】[3₄] (1,2,4,5) シクロファンの中性種、ラジカルカチ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。計算振動数には WLS(wavenumber-liner scaling)法を用いてスケールリングを行った。

【結果と考察】[3₄] (1,2,4,5) シクロファンの中性種とラ

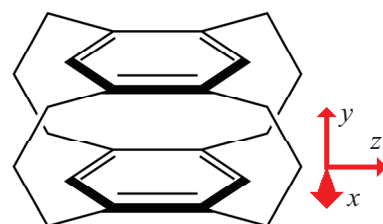


図1 [3₄] (1,2,4,5) シクロファン

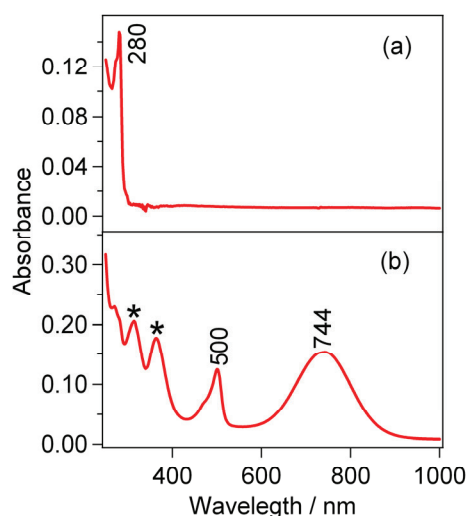


図2 [3₄] (1,2,4,5) シクロファンの (a) 中性種及び(b) ラジカルカチオンの電子吸収スペクトル, *は FeCl₃ によるバンド

ジカルカチオン電子吸収スペクトルを図 2 に示す. [3₄] (1,2,4,5)シクロファンの CD₂Cl₂ 溶液を FeCl₃ で酸化すると, 500 nm と 744 nm に新たな吸収帯が出現した(図 2(b)). 1,2-ジクロロエタン溶液中でパルスラジオリシス法によって発生させた[3₄] (1,2,4,5)シクロファンのラジカルカチオンの λ_{\max} は, 510 nm, 730 nm と報告[4]されており, 本研究で観測した値はこれらに近く, またスペクトル形状も上記の報告とほぼ一致した. よって, 本研究においても[3₄] (1,2,4,5)シクロファンのラジカルカチオンを溶液中で生成することができたと考えられる.

次に[3₄] (1,2,4,5)シクロファンの中性種とラジカルカチオンの 1700–1100 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 3 と図 4 に示す. 中性種, ラジカルカチオンともに大きな強度をもつ主要なバンドについては, 計算スペクトルは実測スペクトルを比較的良好に再現していた. 分子の対称性は中性種, ラジカルカチオンともに D_{2h} であり, 赤外活性なモードは, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} モードである. B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} モードの遷移双極子モーメントは, それぞれ図 1 の z 軸, y 軸, x 軸方向を向いており, B_{2u} モードは, 図 1 の 2 つのベンゼン環を含む上部と下部が逆位相で振動するモードである. ここで, 中性種(図 3)において最も大きな赤外強度をもつ 1505 cm⁻¹ バンド(計算 1513 cm⁻¹)は B_{3u} モードであったのに対し, ラジカルカチオン(図 4)において最も大きな赤外強度をもつ 1490 cm⁻¹ バンド(計算 1502 cm⁻¹)は B_{2u} モードであった. この 1490 cm⁻¹ バンドの振動モードは, ベンゼン環の C–C 伸縮の寄与が大きく, 中性種からラジカルカチオンへの構造変化を考慮すると, 2 つのベンゼン環の間での電荷のやり取りを誘起するモードと考えることができた. このようなモードは分子振動により大きな双極子モーメント変化を引き起こすので, 赤外吸収強度を増大させたと考えている.

【参考文献】 [1] A. Sakamoto *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **735-736**, 3 (2005).

[2] A. Sakamoto *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1180 (2008).

[3] M. Yasutake, T. Shinmyozu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10136 (2002).

[4] M. Fujitsuka, T. Shinmyozu *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 5735 (2006).

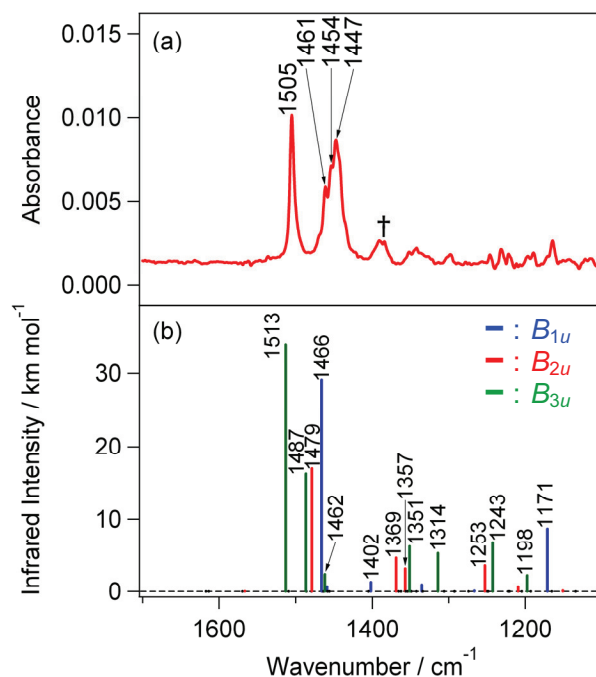


図 3 [3₄] (1,2,4,5)シクロファンの中性種の (a) 実測及び (b) 計算赤外吸収スペクトル, †は溶媒 CD₂Cl₂ によるバンド

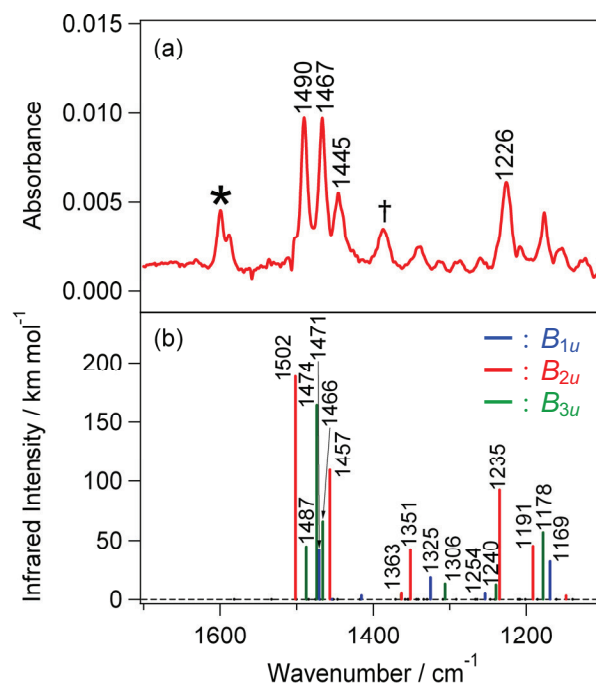


図 4 [3₄] (1,2,4,5)シクロファンのラジカルカチオンの (a) 実測及び (b) 計算赤外吸収スペクトル, *は FeCl₃ によるバンド, †は溶媒 CD₂Cl₂ によるバンド