

9,9'-ビアントリルのラジカルアニオン，ジアニオン，テトラアニオンと 9-メチルアントラセンのラジカルアニオン，ジアニオンの 赤外吸収スペクトル測定と解析

(埼玉大院理工) ○高橋 泰弘, 坂本 章

【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，有機 EL 素子や有機 FET 素子などの有機電子デバイスのような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 π 電子系分子のイオン種の分子構造と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．

本研究では，溶液中で 4 価まで還元されることが報告[1]されている 9,9'-ビアントリル(BA)(図 1)を対象として，BA の 1 価アニオン(ラジカルアニオン)，2 価アニオン(ジアニオン)および 4 価アニオン(テトラアニオン)について，高純度不活性ガス精製装置付グローブボックスを用いたシステムで，精密な赤外吸収スペクトルと電子吸収スペクトルを測定した．BA のアニオン種では，電荷が一方のアントラセン環に局在化しているという報告[2]がある．そこで，この電荷局在化状態を表現するために，BA の片方のアントラセン環のモデル分子として 9-メチルアントラセン(MA)のラジカルアニオンとジアニオンの測定も行った．そして，密度汎関数法計算を用いて，実測赤外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．

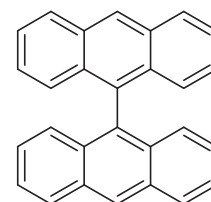


図 1 9,9'-ビアントリル(BA)

【実験】BA と MA の THF- d_8 溶液の調製，還元およびスペクトル測定は，一貫して高純度不活性ガス精製装置付グローブボックス(MBRAUN UNIlab)内で行った．還元には，アルゴン雰囲気下の小型グローブボックス内で秤量した Na または K を，真空ガラス管内にミラーとして張ったものを使用した．溶液を定量的に還元して，BA のラジカルアニオン，ジアニオン，テトラアニオンを発生させた．MA のラジカルアニオンとジアニオンへの還元も同様に定量的に行った．各アニオン種の溶液を CaF_2 製セルに移し，赤外吸収スペクトルと電子吸収スペクトルを，それぞれ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】BA の中性種，ラジカルアニオン，ジアニオン，テトラアニオンと，MA の中性種，ラジカルアニオン，ジアニオンを対象とした．BA のアニオン種では，電荷局在化モデルと電荷非局在化モデルの 2 つの場合について計算を行った．構造最適化および振動数計算は 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．計算振動数は，実測振動数に対応させて求めた単一のスケールリングファクターまたは 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】BA のラジカルアニオン，ジアニオン，テトラアニオンの電子吸収スペクトルの λ_{max} は，それぞれ 666 nm, 732 nm, 624 nm であり，既報[3]とよい一致を示した．BA のラジカルアニオン，ジアニオン，テトラアニオンの赤外吸収スペクトルのスペクトルパターンは，いずれも中性種のものとは全く異なっていた．図 2 に BA のラジカルアニオンの実測スペクトル(図 2(a))，電荷局在化モデル(分子の対称性: C_{2v})の計算スペクトル(図 2(b))および電荷非局在化モデル(分子の対称性: D_2)の計算スペクトル(図 2(c))を示す．電荷局在化モデルの計算スペクトル(図 2(b))の方が，電荷非局在化モデルの計算スペクトル(図 2(c))よりも，実測スペクトル(図 2(a))を良く再現していた．実測スペクトル(図 2(a))で大きな赤外吸収強

度をもつ赤外吸収バンドは、1519, 1509, 1417, 1376, 1340, 1321 cm^{-1} に観測された。電荷局在化モデルの計算スペクトル(図 2(b))に基づいて、赤外吸収バンドの帰属を行うと、これらのバンドの振動モードはいずれも電荷の局在化したアントラセン環に局在化しており、CC 伸縮振動と CH 面内変角振動が混じった、そのアントラセン環での面内モードであった。そして、そのアントラセン環の長軸方向の左右で電荷をやり取りするモードであった。これらのモードでは、分子振動に伴い電荷の局在化したアントラセン環の長軸方向に大きな双極子モーメント変化が生じるため、大きな赤外吸収強度を持つようになったと考えられる。一方、実測スペクトル(図 2(a))を再現していない電荷非局在化モデルの計算スペクトル(図 2(c))において大きな赤外吸収強度を持つバンドの振動形は、分子振動に伴い2つのアントラセン環の間で電荷をやり取りするモードであった。これらに対応するバンドが実測スペクトル(図 2(a))に観測されなかったことは、BA のラジカルアニオンでは、2つのアントラセン環の間で電荷のやり取りがないことを示すと考えられる。

次に、BA のジアニオンの実測赤外スペクトル(図 3(a))を、BA ジアニオンの電荷非局在化モデル(分子の対称性: D_2)の計算スペクトル(図 3(b))および9-メチルアントラセンのラジカルアニオン(電荷局在化状態のモデル)の計算スペクトル(図 3(c))とともに図 3 に示す。BA ジアニオンの場合も、ラジカルアニオンの場合と同様に、電荷局在化状態のモデルの計算スペクトル(図 3(c))の方が電荷非局在化モデルの計算スペクトル(図 3(b))よりも実測スペクトル(図 3(a))を良く再現した。そして、大きな赤外強度を持つ主要な赤外吸収バンドは、アントラセン環の長軸方向の左右で電荷をやり取りするモードに帰属された。また、BA のテトラアニオンの実測赤外スペクトルについても、BA テトラアニオンの電荷非局在化モデル(分子の対称性: C_2)の計算スペクトルおよび9-メチルアントラセンのジアニオン(電荷局在化状態のモデル)の計算スペクトルと比較したところ、ラジカルアニオン、ジアニオンと同様の結果であった。上述のように、BA のアニオン種において、大きな赤外吸収強度を持つモードは、その強度の起源が各アントラセン環に局在化したモードのみであった。これは、BA のアニオン種では各アントラセン環に電荷が局在しており、2つのアントラセン環の間に強い共役が存在しないことを示唆する。

【参考文献】 [1] J. Mortensen and J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.*, **175**, 333 (1984).

[2] G. Grampp, A. Kapturkiewicz, and J. Salbeck, *Chem. Phys.*, **187**, 391 (1994).

[3] M. Baumgarten and U. Müller, *Synth. Met.*, **55-57**, 4755 (1993).

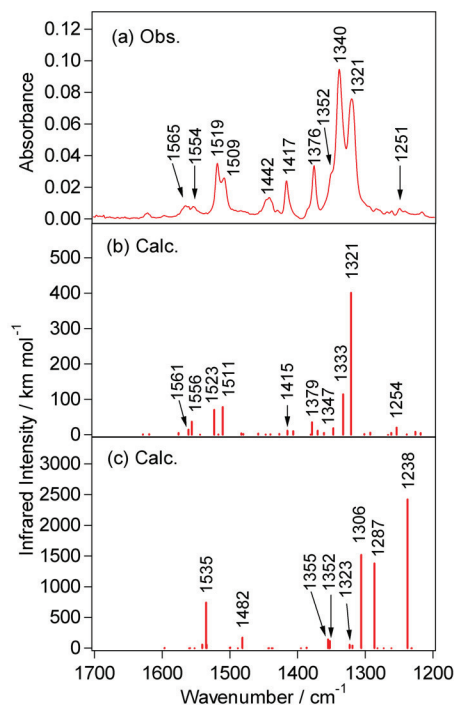


図2 BAラジカルアニオンの(a)実測スペクトル、(b)電荷局在化モデルおよび(c)電荷非局在化モデルの計算スペクトル

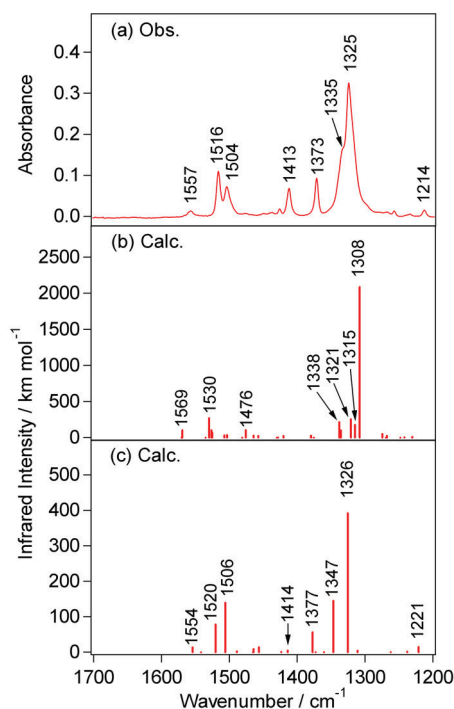


図3 BAジアニオンの(a)実測スペクトル、(b)電荷非局在化モデルおよび(c)電荷局在化モデル(MAラジカルアニオン)の計算スペクトル