

スマネンのイオン種の赤外吸収測定と 電子-分子振動相互作用の解析

(埼玉大院理工¹, 青山学院大理工², 分子研³) 中間 雄也¹, 坂本 章², 櫻井 英博³,
東林 修平³

Infrared absorption measurements of the ionic species of sumanene and analyses of electron-molecular vibration interaction

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University¹, College of Science and
Engineering, Aoyama Gakuin University², Institute for Molecular Science³) Yuya Nakama¹, Akira
Sakamoto², Hidehiro Sakurai³, Shuhei Higashibayashi³

【序論】共役 π 電子系分子のイオン種は機能性物質や生体物質、有機電子デバイスなどの機能発現と密接な関係があるため、振動スペクトルを測定し、解析することは重要である。我々はこれまでに、比較的小さな共役 π 電子系分子のラジカルイオン・2価イオンの赤外吸収スペクトルを測定し、電子と分子振動の相互作用を明らかにしてきた[1, 2]。具体的には、イオン種の分子内や分子間で電子や正孔のやり取りを誘起する分子振動モードの赤外吸収強度が、中性種の対応するモードの強度と比較して著しく増大することを見出している。スマネンは、フラレンの部分構造に相当するお椀状共役化合物であり、電子移動材料などへの応用が期待されている。本研究では、スマネンのイオン種(ラジカルイオン, 2価イオンなど)を対象に、精密な赤外吸収スペクトルの測定を行い、実測スペクトルを量子化学計算を用いて解析することで、非平面共役構造における電子と分子振動の相互作用の解析を行うことを目的とした。

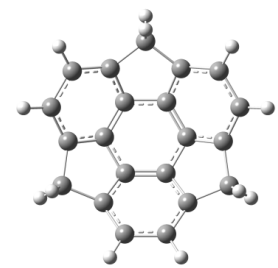


図1 スマネン

【実験】スマネンは、既報[3]にしたがって合成した。高純度不活性ガス(アルゴン)精製装置付きグローブボックス内で、スマネンを溶液中で酸化および還元することで、それぞれ酸化体と還元体を調製した。酸化剤には2当量の FeCl_3 を用いることで1電子酸化によるラジカルカチオンの生成を、還元剤には1当量の Na を用いることで1電子還元によるラジカルアニオンの生成をねらった。また、大過剰の Na を用いた還元も行った。発生したイオン種の溶液を、気密性の高い CaF_2 製セルに移し、グローブボックス内の紫外可視分光計およびフーリエ変換型赤外分光計を用いて、それぞれの電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルの測定を行った。中性種の赤外吸収スペクトルの測定は KBr 錠剤法によって、大気中で行った。

【計算】測定対象にしたスマネンの中性種と酸化体、還元体の構造最適化と振動数計算を、密度汎関数法B3LYP/6-311+G**レベルで行い、計算された赤外吸収スペクトルを、実測赤外吸収スペクトルと比較・検討を行った。計算赤外スペクトルは、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を用いてスケールリングを行った。また、電子吸収スペクトルも時間依存(TD)密度汎関数法を用いて計算を行い、実測スペクトルとの比較を行った。

【結果と考察】スマネンの中性種に関しては、計算赤外吸収スペクトル(図2(b))は実測スペクトル(図2(a))を良く再現した。また、電子吸収スペクトルについても計算は実測を良く再現した。酸化体の実測赤外スペクトルはSN比が高くなく、正確なバンドの帰属は今のところ困難であるが、観測された赤外吸収バンドはラジカルカチオンの計算赤外吸収バンドと比較的よく対応していた。その結果、すなわち実測バンドと計算値の比較を表1に示す。また、電子吸収スペクトルについても、ラジカルカチオ

ンの計算スペクトルは実測スペクトルを比較的良く再現した。ラジカルカチオンの最適化構造は C_s 対称であり、中性種の最適化構造である C_{3v} 対称から対称性が低下していたが、これはヤーン-テラー効果によるものと考えられる。次に、還元体の実測赤外吸収スペクトルを図 3(a) と (b) に示す。1 当量の還元剤で還元して測定したスペクトル(図 3(a))と過剰量で還元して測定したスペクトル(図 3(b))では、中性種のバンド(例えば*を付けたバンド)の吸収強度が変化しているだけであり、同一の還元種が生成したと考えられる。スマネンのサイクリックボルタンメトリーの結果(第一還元電位 $E_1 = -2.60$ V, 第二還元電位 $E_2 \approx -3$ V) [4] から, Na (標準酸化還元電位 $E = -2.714$ V) による還元ではラジカルアニオンが生成すると思われたが, ラジカルアニオンの計算赤外吸収スペクトルは実測赤外吸収スペクトル(図 3(a), (b))を再現しなかった。

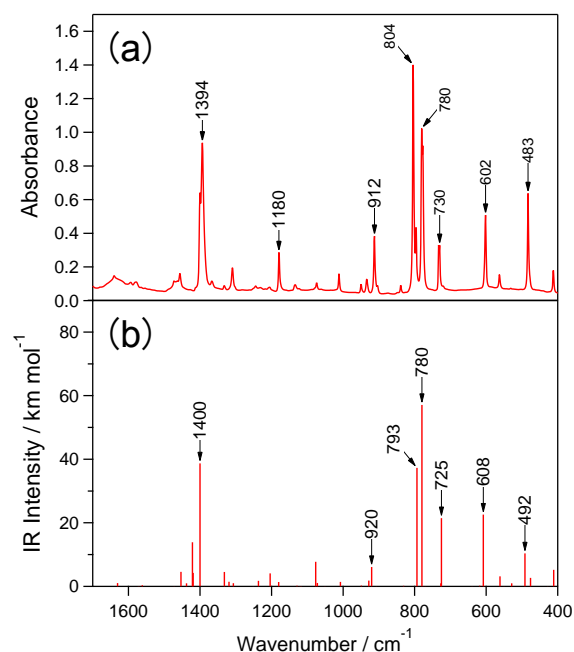


図 2 中性種の (a) 実測および (b) 計算赤外吸収スペクトル (スケール因子: 0.9770)

そこで、還元体の ESR 測定を行って見たところ、非常に弱いシグナルしか観測されなかった。このことから、主な還元体はラジカルアニオンではないと考えられる。現在、この主な還元体は、ラジカルアニオンが不均化して生成した 2 価アニオン [5] と考え、その量子化学計算を行っている。今後、SN 比の高い酸化体と還元体の赤外吸収測定を行い、量子化学計算を用いた解析を進めていく予定である。

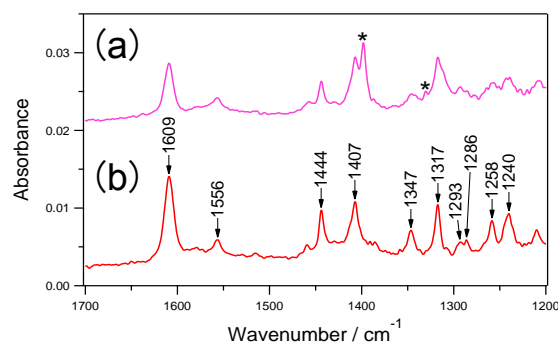


図 3 (a) 1 当量と (b) 過剰量の還元剤 (Na) で還元して測定した赤外吸収スペクトル, *は中性種の吸収

表 1 酸化体 (ラジカルカチオン) の主な赤外吸収バンド

実測		計算		
波数 / cm^{-1}	相対強度	波数 / cm^{-1} *	対称種	吸収強度 / km mol^{-1}
1531	w	1532	A''	57.6
1518	s	1519	A'	136.4
1419	m	1418	A''	187.8
1385	m	1387	A''	213.0

*スケール因子 : 0.9750

【参考文献】 [1] A. Sakamoto, T. Harada, N. Tonegawa, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1180 (2008). [2] A. Sakamoto, N. Tanaka, T. Shinmyozu, *Chem. Phys.*, **419**, 266 (2013). [3] H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science*, **301**, 1878 (2003). [4] P. Zanello, S. Fedi, F. Fabrizi de Biani, G. Giorgi, T. Amaya, H. Sakane and T. Hirao, *Dalton Trans.*, **42**, 9192 (2009). [5] A. J. Fry, *Electroanalysis*, **18**, 391 (2006).