

***In situ* ラマン分光電気化学による  
アントラセン誘導体のラジカルアニオンの構造解析**

青学大院・理工

○五味田 一柁, 岡島 元, 坂本 章

**Structural analysis of radical anions of anthracene derivatives  
by *in situ* Raman spectroelectrochemistry**

○Isshu Gomita, Hajime Okajima, Akira Sakamoto

*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan*

**【Abstract】** Anthracene derivatives are attracting attention as optical functional molecules. We are interested in such functional molecules and the structural difference between their photo-excited species and radical ions. So far, we have developed a Raman spectroelectrochemical system for *in situ* measurements of radical ions generated on working electrodes [1]. Here, we study the radical anions of several anthracene derivatives; anthracene, 9-phenylanthracene, 9,10-diphenylanthracene by *in situ* Raman spectroelectrochemical measurements. Raman spectra of these radical anions were successfully measured, and the observed peak frequencies agree with the previous studies and our quantum chemical calculations. Several new bands are also observed and assigned to the vibrations of the anthracene groups strongly coupled with the phenyl groups. By comparing the calculated structure of the neutral species and radical anions, it is revealed that the dihedral angles between anthracene and phenyl groups in 9-phenylanthracene and 9,10-diphenylanthracene largely change by one electron reduction.

**【序】** アントラセン誘導体は光機能性分子として、その応用に向けた研究が盛んに行われている。我々は、このような機能性分子について、光吸収により生じる励起種と酸化・還元により生じるラジカルイオン種の構造の類似や相違に注目している。ラジカルイオン種は大気中で容易に失活することが多く、イオン種によっては多段階の酸化還元反応が進むものもある。そのため、その構造を調べることは難しい。近年我々はラマン分光法と電気化学的酸化還元法を組み合わせ、電極近傍で生じたラジカルイオン種を *in situ* に測定するシステムを開発してきた[1]。本研究では、いくつかのアントラセン誘導体のラジカルアニオンを調べることを目的とし、このシステムを用いたラマン分光電気化学測定と量子化学計算との比較を行った。

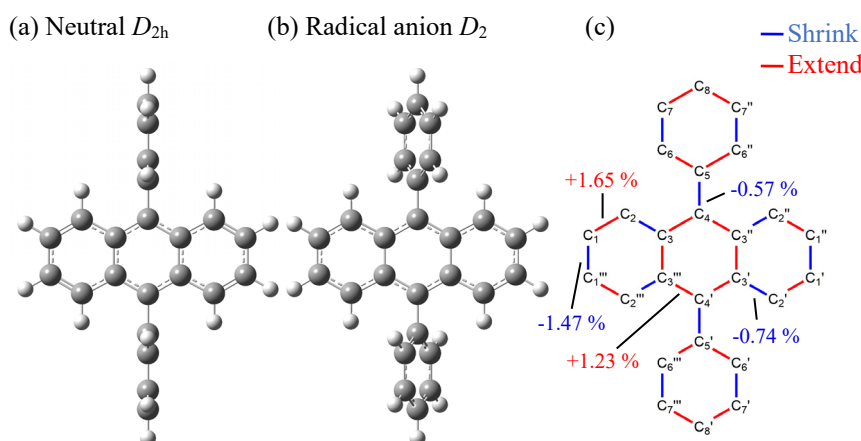
**【実験】** 測定に我々のグループで開発したラマン分光電気化学システム[1]を使用した。波長 785 nm, 照射光密度 36 mW/mm<sup>2</sup> (9,10-ジフェニルアントラセンのみその半分に減光した)のラマン励起レーザーを用いて、作用電極近傍の 2 mm×2 mm の領域の平均ラマンスペクトルを取得した。

このシステムを用いて、アントラセン、9-フェニルアントラセン(9PA)、9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)のラジカルアニオン(RA)のラマン測定を行った。溶媒には、0.1 M の支持電解質(TBAPF<sub>6</sub>, 東京化成工業)を加えたアセトニトリル(関東化学)を使用した。同じ電気化学システムで行ったサイクリックボルタンメトリーの結果から、還元を用いる電位を決定(アントラセンと 9PA; -2.4 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>, DPA; -2.3 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)し、それらの電位に達する前後のラマンスペクトルを連続測定した。測定の時間間隔は、アントラセンでは 2 s, 9PA と DPA では 1 s とし、還元電位に到達後数十秒で消失してしまう RA のスペクトルを合計したものを解析に用いた。

それぞれの中性種と RA について、密度汎関数法による量子化学計算を行った。計算レベルは B3LYP/6-311+G\*\* とし、構造最適化と振動数計算を行った。計算された振動数には wavenumber-linear scaling 法[2]を適用した。

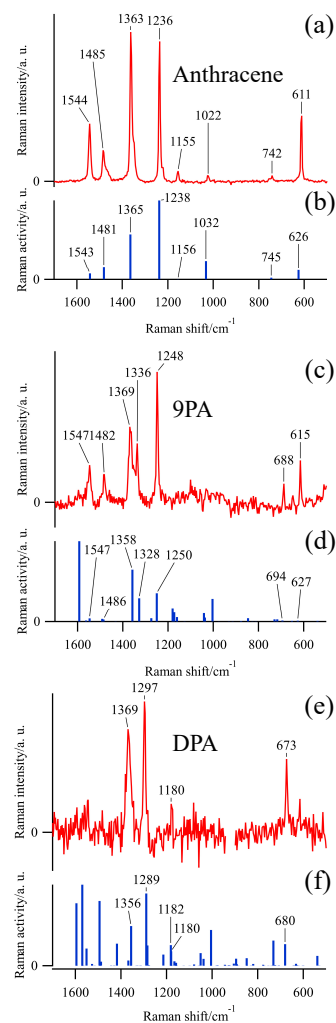
**【結果・考察】** 電気化学還元で得られたラマンスペクトルを図 1 の赤線で示す。中性種、溶媒、セルの影響を取り除くため、測定スペクトルから電圧を印加していない状態のスペクトルを減算した。また、RA の計算ラマンスペクトルを同じ図の青縦棒で示す(全対称の振動のみ図示)。実測のラマンバンドは全対称の振動とよく一致する。これらのバンドの殆どは先行研究[3]の結果とも一致し、主にアントラセン環の面内振動モードに帰属できる。一方、9PA の 1336, 688  $\text{cm}^{-1}$  と DPA の 673  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは本研究で初めて観測された。ラマン励起波長を変えたことで(先行研究[3]: 647.1 nm, 本研究: 785 nm)新しく観測されたこれらのバンドは、共鳴効果の異なる振動モードと考えられ、計算結果との比較からフェニル基と強くカップルしたアントラセン環の振動に帰属できる。

実測スペクトルのピーク位置と計算結果が比較的良く一致したことから、計算により得られた構造を議論する。DPA の中性種と RA の最安定構造をそれぞれ図 2(a) と (b) に、一電子還元による結合長の変化を(c)に示す。中性種から RA への一電子還元によるアントラセン環の構造変化は一電子還元によるアントラセンのそれと同じ傾向である。一方、フェニル基では C6-C7 がわずかに縮み、それ以外の炭素結合が伸びることから、キノイドに近い構造へ変化すると言える。フェニル基とアントラセン環の間の結合(C4-C5)は短くなり、それらの二面角(C3, C4, C5, C6)は  $90^\circ$  から  $67.4^\circ$  へと変化する。9PA でも同様の構造変化が生じ、二面角は  $90^\circ$  から  $64.1^\circ$  へと変化する。一電子還元によって、フェニル基とアントラセン環の直交が破れ、それらの  $\pi$  軌道の重なりが大きくなるといえる。



**Figure 2:** Calculated structures of (a) neutral species and (b) radical anion, and (c) schematic structural changes and change rates of C-C bond lengths by one electron reduction of 9,10-diphenylanthracene.

**【参考文献】** [1] 五味田, 岡島, 坂本, 平成 29 年度日本分光学会年次講演会, 東京, 2017 年 5 月, [2] H. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura, *Chem. Phys. Lett.*, **325**, 477 (2000), [3] M. Yamanuki, M. Oyama, S. Okazaki, *Vib. Spectrosc.*, **13**, 205 (1997).



**Figure 1:** (a) Observed (exposure time: 18.5 s) and (b) calculated Raman spectra of anthracene radical anion, (c) observed (6.8 s) and (d) calculated Raman spectra of 9-phenylanthracene, (e) observed (14.4 s) and (f) calculated Raman spectra of 9,10-diphenylanthracene (calculated frequencies are scaled by wavenumber-linear scaling method [2]).