

1P054 ナフタレンとビフェニルのラジカルアニオンの 赤外吸収スペクトルと電子-分子振動相互作用 (埼玉大理¹・埼玉大²) ○原田智久¹・坂本章¹・田隅三生²

【序】共役 π 電子系を有する有機化合物のラジカルイオンやジイオンは、機能的物質(導電性高分子, 電荷移動錯体など)や生体物質(光合成反応中心など)の機能の発現と密接な関係がある. そのような有機ラジカル種の果たす役割を理解する上で, それらの精密な振動スペクトルの測定と解析は重要である. とくに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場合, 振動分光法による精密なスペクトルの測定と理論化学計算による解析が, もっとも直接的かつ有用なアプローチとなる. しかし, 振動分光法, 特に赤外分光法による有機ラジカル種の研究は, ラジカルイオン種の安定な生成と測定が中性種と比較して困難であることから, これまでにその報告例は少ない. 本研究では, 近年開発された気密性の高い CaF_2 製赤外測定用セルを用いて, 有機ラジカルイオンの精密な赤外吸収スペクトルを測定するとともに, 量子化学計算を用いてスペクトルの解析を行い, 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解析することを目的とした.

【実験】ナフタレンとビフェニルの THF- h_8 及び THF- d_8 溶液を, 自作の真空ガラス反応容器中で Na ミラーを用いて還元することにより, 安定にラジカルアニオンを調整した. この溶液をグローブボックス中で, 機密性の高い CaF_2 製赤外測定用セル (BioTools 社製 BioCell) に導入し, フーリエ変換赤外分光光度計 (JEOL JIR-100) と紫外・可視・近赤外分光光度計 (JASCO V-570) を用いて, それぞれ赤外吸収スペクトルと電子吸収スペクトルを測定した. ラジカルアニオンの赤外吸収スペクトルの測定は, 溶媒の赤外吸収を避けるため, THF- h_8 及び THF- d_8 の二種類の溶媒を用いて行った (1200 - 900 cm^{-1} 領域: THF- h_8 , 1700 - 1200 cm^{-1} 領域: THF- d_8).

【計算】分子軌道計算は, パーソナルコンピュータ上で Gaussian98 プログラムを用い, 密度汎関数法 (B3LYP/6-311+G**レベル) で行った. ナフタレンとビフェニルの中性種及びラジカルアニオン種を対象とし, 構造最適化と基準振動波数, 基準振動形, 赤外吸収強度の計算を行なった. 計算振動数には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 (ナフタレンラジカルアニオン: 0.9828, ビフェニルラジカルアニオン: 0.9744). また, ラジカルアニオンにおいて大きな赤外吸収強度を持って実測および計算されたバンドについては対応する基準振動の方向に構造を歪ませて一点計算を行い, 発生する双極子モーメントの大きさと方向を求めた.

【結果と考察】ナフタレンのラジカルアニオンの実測および計算赤外吸収スペクトルを図1に示す.

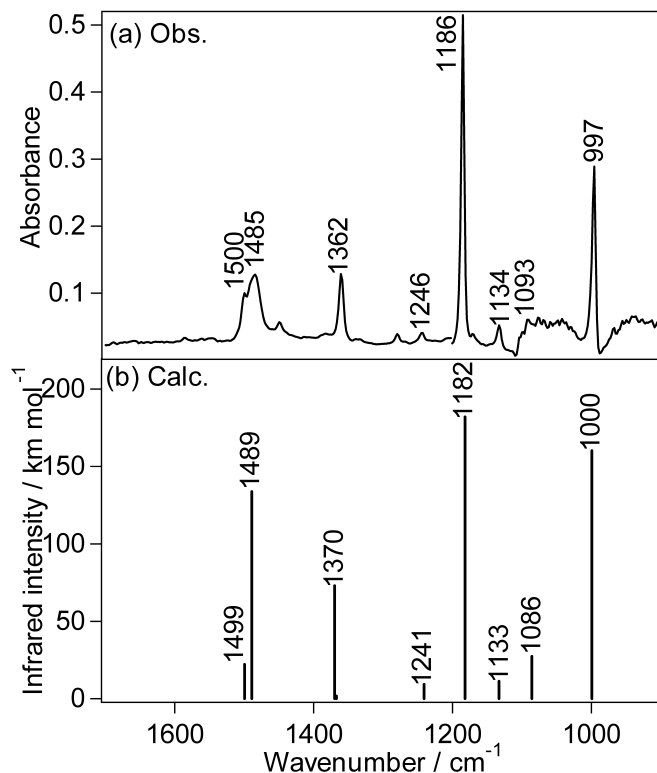


図1 ナフタレンラジカルアニオンの実測 (a) 及び計算 (b) 赤外吸収スペクトル

ラジカルアニオンの赤外吸収スペクトルは、中性種のスペクトルと比較して、スペクトルパターン、絶対強度ともに全く異なっていた。また、実測赤外吸収スペクトル(図1a)と計算赤外スペクトル(図1b)はよい対応を示している。実測された大きな強度をもつバンド(997, 1186, 1362, 1485 cm^{-1})の振動形(図2)を見ると、いずれも二つのベンゼン環をつなぐCC結合を節にして、主にCC伸縮振動が二つの環において逆位相で振動する面内モード(B_{2u} 対称)であった。これらの振動モードについて、それぞれ振動方向に変形させた時に生じる双極子モーメントを計算してみたところ、分子振動に伴って一方の環からもう一方の環に向かって双極子モーメントが発生していた。このことから、ナフタレンのラジカルアニオンに特徴的な赤外吸収は、2つの環の間で共有している電子が分子振動に伴ってやり取りされるような振動モードであり、非常に強い赤外吸収強度を持つようになったと解釈できる。

ナフタレンの場合と同様にビフェニルでもラジカルアニオンの赤外吸収スペクトルは、中性種のスペクトルと比較して、スペクトルパターン、絶対強度ともに全く異なっていた。また、実測赤外吸収スペクトルと計算赤外スペクトルはよい対応を示していた。ビフェニルラジカルアニオンで大きな吸収強度を持つ振動(図3)は、 B_{1u} 対称種と B_{2u} 対称種に属する面内モードだった。いずれも、CC伸縮振動とCH面内変角振動がカップリングしたモードである。これらの振動モードについて、それぞれ振動方向に変形させた時に生じる双極子モーメントを計算してみたところ、分子振動に伴い、 B_{1u} 対称では一方の環からもう一方の環に向かって、 B_{2u} 対称では分子の長軸と直行する方向に向かって双極子モーメントが発生していた。このことから、二つの環において逆位相で振動する B_{1u} 対称モードは、分子振動に伴い二つの環の間で電子をやり取りするようなモードと考えられる。一方、一つの環の上下において逆位相で振動する B_{2u} 対称モードは、分子振動に伴い分子の長軸と直行する方向に電子のやり取りが起これと考えられる。いずれも、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、大きな赤外吸収強度を持つようになったと考えられる。

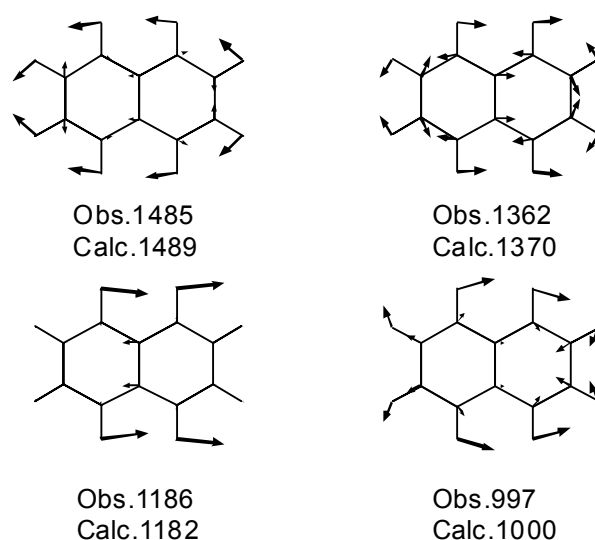


図2 ナフタレンラジカルアニオンで大きな赤外吸収強度をもって実測および計算されたバンドの振動形

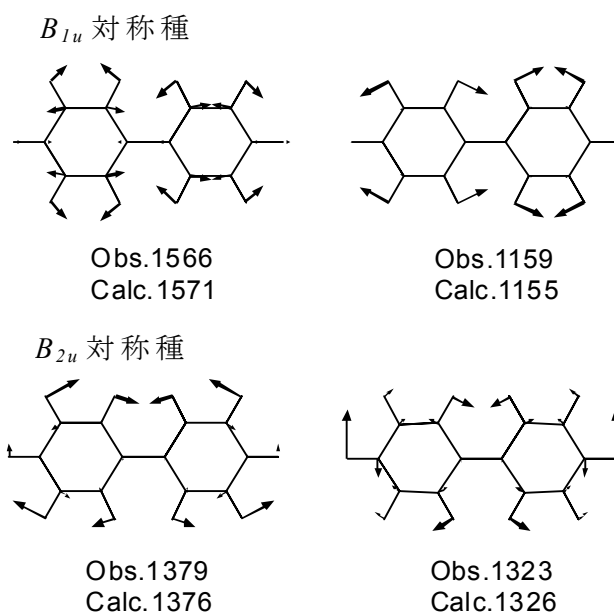


図3 ビフェニルラジカルアニオンで大きな赤外吸収強度をもって実測および計算されたバンドの振動形

分子振動に伴い、 B_{1u} 対称をもつ振動では一方の環からもう一方の環に向かって、 B_{2u} 対称をもつ振動では分子の長軸と直行する方向に向かって双極子モーメントが発生していた。このことから、二つの環において逆位相で振動する B_{1u} 対称モードは、分子振動に伴い二つの環の間で電子をやり取りするようなモードと考えられる。一方、一つの環の上下において逆位相で振動する B_{2u} 対称モードは、分子振動に伴い分子の長軸と直行する方向に電子のやり取りが起これと考えられる。いずれも、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、大きな赤外吸収強度を持つようになったと考えられる。