

共役ラジカルイオン種とその二量体の赤外吸収測定と 電子-分子振動相互作用の解明

Infrared absorption measurements of π -conjugated radical ions, divalent ions, and their dimmers: Analyses of “electron-molecular vibration interaction” based on density functional theory calculations

プロジェクト代表者：坂本 章(理工学研究科物質科学部門・准教授)
Akira Sakamoto (Graduate School of Science & Engineering・Associate Professor)

1. 序

共役 π 電子系を有するラジカルイオンと2価イオン(ジイオン)は、導電性高分子や電荷移動錯体などの機能性物質や光合成反応中心などの生体物質の機能発現と密接な関係がある。そのような共役 π 電子系ラジカルイオン・2価イオンの分子構造と、機能発現に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(とくに赤外分光法)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有効である。しかしながら、赤外分光法による共役 π 電子系ラジカルイオン・2価イオンに関する研究は、中性分子を対象とするものに比べて進んでいない。その大きな要因は、ラジカルイオン・2価イオンが一般に酸素や水に対して不安定だからである。特に溶液中の種々な有機ラジカル種の赤外吸収スペクトルを精密に測定する方法はこれまでなかったに等しい。

我々は、これまでに溶液中の共役ラジカルイオンの赤外吸収スペクトルを測定するいくつかの方法を開発してきた[1-3]。そして、実測スペクトルを量子化学計算を併用して解析することにより、分子内電荷移動を引き起す基準振動モードが非常に大きな赤外吸収強度を持つこと(電子-分子振動相互作用)を明らかにした。本研究では、高純度不活性ガス精製装置付グローブボックスの中に、フーリエ変換赤外分光光度計と紫外・可視分光光度計を導入し、酸素や水に対して非常に不安定な共役 π 電子系ラジカルイオン・2価イオンの赤外吸収スペクトルと電子吸収スペクトルを精密に測定するシステムを製作した。

2. 実験と計算

Na ミラーを張った自作の真空ガラス反応容器の中に共役 π 電子系分子の THF- h_8 及び THF- d_8 溶液を調製した。このガラス反応容器を高純度不活性ガス精製装置付グローブボックス (MBRAUN UNILab, 酸素・水ともに 0.1 ppm 以下) 内に導入し、Na ミラーとの接触時間を変えながら試料を還元し、ラジカルアニオンとジアニオンを発生させた。グローブボックス内の紫外・可視分光光度計 (JASCO V-530) を用いて電子吸収スペクトルを測定し、発生したイオン種を同定した。さらに、フーリエ変換赤外分光光度計 (JASCO FTIR-4100) を用いてその赤外吸収スペクトルを測定した。

測定分子の中性種、ラジカルイオン、2価イオンを対象として、構造最適化および振動数計算を、Gaussian03 プログラムを用いて B3LYP/6-311+G** レベルで行った。計算振動数は、実測振動数と対応させることにより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。

3. 結果と考察

図1に、Na ミラーとの接触時間を変えることによって作り分けたターフェニルのラジカルアニオンとジアニオンの電子吸収スペクトルを示す。これらのスペクトルは、すでに報告されているラジカルアニオンとジアニオンのスペクトル[4]とよく一致している。また、報告されているモル吸光係数[4]

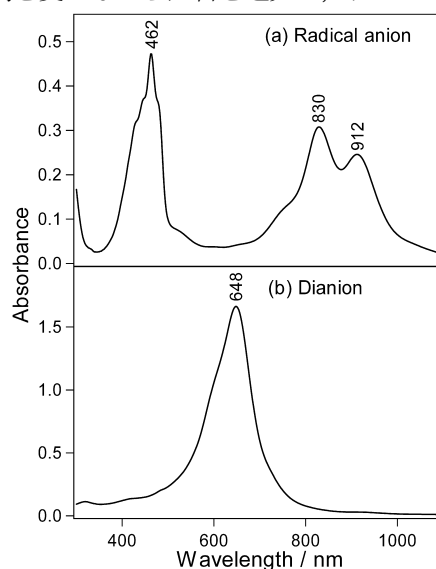


図1 *p*-ターフェニルのラジカルアニオン(a)とジアニオン(b)の電子吸収スペクトル

を用いることで、ラジカルアニオンとジアニオンの濃度を決定することができ、それぞれ $1.36 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ と求めることができた。

図2, 図3に、それぞれターフェニルのラジカルアニオンとジアニオンの赤外吸収スペクトルを示す。計算赤外スペクトル(図2b, 図3b)は、実測赤外スペクトル(図2a, 図3a)を比較的良好に再現した。ラジカルアニオンとジアニオンの赤外スペクトルは中性種のスペクトルとは全く異なっており、特定の振動モードの赤外強度が著しく増大していた。ラジカルアニオンとジアニオンの赤外スペクトル(図2a, 図3a)において赤外強度が著しく増大する振動モードは、いずれも分子振動に伴い分子の長軸方向に電荷をやり取りするような振動モードと解釈できた。

本研究で製作した測定システムでは、同一の試料に対して電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定できるので、電子吸収スペクトルから決定した試料濃度を用いて、赤外吸収バンドに対するモル吸光係数も求めることができる。ラジカルアニオンとジアニオンの赤外吸収スペクトル(図2a, 図3a)において最も大きな強度で観測された1491と1564 cm^{-1} のバンドの赤外モル吸光係数は、それぞれ $3430 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, $7820 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ であった。一般に赤外吸収強度が非常に大きいと言われているカルボニル化合物の $\nu(\text{C}=\text{O})$ のモル吸光係数は $300 - 1500 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ であり[5]、これらと比較しても、ラジカルアニオンとジアニオンの分子内電荷移動を引き起す振動モードの赤外吸収強度が非常に大きいことがわかる。

不安定分子種の赤外スペクトルの測定法としては、現在、マトリックス単離赤外分光法がその代表的な手法である。本研究で製作したシステムでは、酸素と水については0.1 ppm以下の環境で凝縮相の分光測定が可能であり、マトリックス単離分光法とは異なるメリットをもつ。例えば、本システムでは溶液中の不安定分子種(化学反応における反応中間体など)の赤外吸収スペクトルと電子吸収スペクトルを、ほぼ同時に測定することができるため、溶液反応のモニタリングなどにも応用できると考えられる。

これまでに我々が開発したラジカルイオンの赤外測定システム[1-3]では、基本的に大気下で分光測定を行っていた。この場合、試料溶液を低温にすると、真空を保っているOリングも低温になり硬化してしまうため、真空を保ったまま溶液を低温にすることが難しかった。比較的大きな共役 π 電子系を有するラジカルイオンは室温では単量体で存在するが、低温(-80 °C程度)にすると二量化する。今後、本システムを用いてグローブボックス中で試料溶液を低温にすることでラジカルイオン二量体も研究対象とし、分子振動にともなう分子間での電子移動を赤外吸収スペクトルで直接観測することを計画している。

参考文献

- [1] J.-Y. Kim, Y. Furukawa, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *Synth. Met.*, **129**, 235 – 238 (2002).
- [2] H. Torii, Y. Ueno, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *Can. J. Chem.*, **82(6)**, 951 – 963 (2004).
- [3] A. Sakamoto, M. Kuroda, T. Harada, and M. Tasumi, *J. Mol. Struct.*, **735-736**, 3 – 9 (2005).
- [4] P. Balk, G. J. Hoijtink, J. W. H. Schreurs, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **76**, 813 – 823 (1957).
- [5] 中西 香爾, P. H. Solomon, 古館 信生 共著, 「赤外線吸収スペクトル-定性と演習-(改訂版)」, 南江堂 (1978).

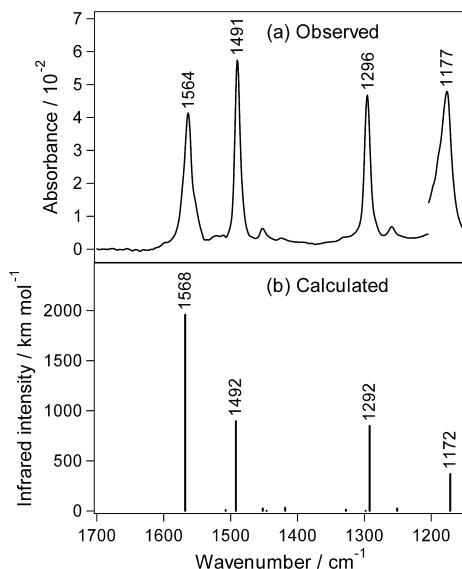


図2 *p*-ターフェニル ラジカルアニオンの実測(a)及び計算(b)赤外スペクトル

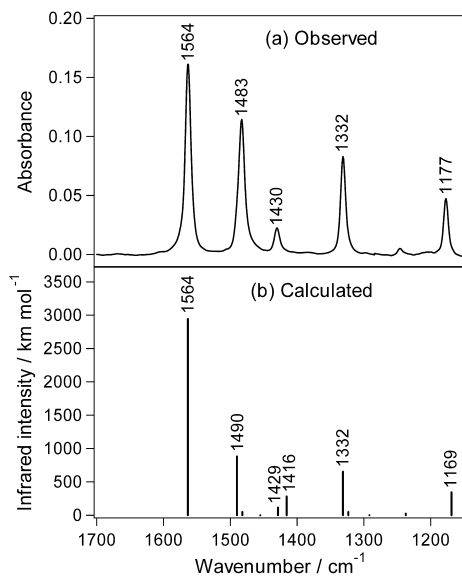


図3 *p*-ターフェニル ジアニオンの実測(a)及び計算(b)赤外スペクトル