

## 共役ラジカルイオン二量体分子系の赤外吸収測定と 電子-分子振動相互作用の解明

坂本 章 (理工学研究科・准教授)

### 1. 研究の目的 [序論]

共役  $\pi$  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、光合成反応中心などの生体物質、有機 EL 素子や有機 FET 素子などの有機電子デバイスなど、電荷の移動を伴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。

プロジェクト代表者はこれまでに、溶液中の共役ラジカルイオン・2 価イオンの赤外吸収スペクトルを測定するいくつかの方法を開発し、実測赤外スペクトルを量子化学計算を用いて解析することにより、分子内電荷移動を引起す基準振動モードが

巨大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。本プロジェクトは、これまでの共役ラジカルイオン・2 価イオンに関する研究を、共役ラジカルイオン二量体やシクロファン類(二量体分子系)のイオン種に研究対象を拡張し、分子内だけでなく分子間での電子移動を誘起する分子振動モードの観測と解析を行い、“電子-分子振動相互作用”を統一的に解明しようというものである。

平成 21 年度は、2 つのベンゼン環が 4 本の炭素鎖で架橋された、最も単純な二量体分子の 1 つである [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5) シクロファン(図 1)のラジカルカチオンを研究対象とし、振動モードの帰属と電子-分子振動相互作用の解析を行った。

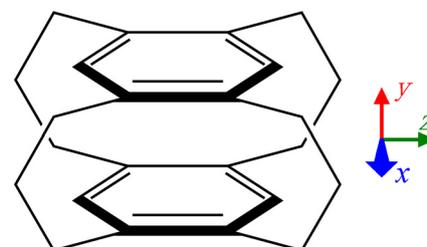


図 1 [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5) シクロファン

### 2. 研究の進め方 [実験と計算]

**2.1 実験** [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5) シクロファンは、九州大学先端物質化学研究所の新名主教授から提供されたものを用いた[1]。酸化剤 FeCl<sub>3</sub> の秤量は窒素雰囲気下の小型グローブボックス内で行った。FeCl<sub>3</sub> の CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液の調製、[3<sub>4</sub>] (1,2,4,5) シクロファンの CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液の調製、酸化およびスペクトル測定は、一貫して高純度不活性ガス(アルゴン)精製装置付グローブボックス(MBRAUN UNIlab)内で行った。溶液を CaF<sub>2</sub> 製セルに移し、電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを、それぞれ紫外・可視分光光度計(JASCO V-530)とフーリエ変換赤外分光光度計(JASCO FTIR-4100)を用いて測定した。

**2.2 計算** [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5) シクロファンの中性種とラジカルカチオンを対象として、構造最適化、電子吸収計算および振動数計算を 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。1700 – 1100 cm<sup>-1</sup> 領域の計算振動数は、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(ラジカルカチオン: 0.9780)でスケールリングを行った。

### 3. 研究の成果 [結果と考察]

FeCl<sub>3</sub> で酸化された [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5) シクロファンの電子吸収スペクトルの  $\lambda_{\max}$  は、500 nm と 742 nm であり、形状、 $\lambda_{\max}$  とともに既報のパルスラジオリシスで発生させたラジカルカチオンの電子吸収スペクトル [2] とほぼ一致した。したがって、FeCl<sub>3</sub> を用いて、溶液中で安定に [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5) シクロファンのラジカルカチオンを発生させることができたと考えられる。また、中性種、ラジカルカチオンともに計算電子吸収スペクトルは、実測スペクトルを再現した。

[3<sub>4</sub>] (1,2,4,5) シクロファンの中性種、ラジカルカチオンともに、分子の対称性は  $D_{2h}$  対称である。したがって、赤外活性なモードは、 $B_{1u}$ 、 $B_{2u}$ 、 $B_{3u}$  対称モードであり、それぞれの遷移双極子モーメントの方向は、図 1 の  $z$  軸、 $y$  軸、 $x$  軸方向に平行である。図 2 に 1700 – 1100 cm<sup>-1</sup> 領域のラジカルカチオンの実測赤外スペクトル(図 2(a))および計算スペクトル(図 2(b))を示す。ラジカルカチオンの計算スペクトルは、実測スペクトルをよく再現した。また、中性種の計算スペクトルも、実測スペクトルを良く再現し

た。ラジカルカチオンの赤外スペクトルは、中性種のスペクトルとは大きく異なっており、特定の振動モードの赤外吸収強度が著しく増大していた。

ラジカルカチオンにおいて大きな赤外吸収強度をもつバンドは、1491, 1467, 1446, 1338, 1226, 1177  $\text{cm}^{-1}$  (図2(a))に観測された。これらの中で、1491, 1446, 1338, 1226, 1177  $\text{cm}^{-1}$ に観測されたバンドは、それぞれ  $B_{2u}$  対称モードに属する  $\nu_{117}$ ,  $\nu_{118}$ ,  $\nu_{120}$ ,  $\nu_{121}$ ,  $\nu_{122}$  バンド (計算: 1493, 1447, 1340, 1222, 1178  $\text{cm}^{-1}$ ) に、1467  $\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンドは、 $B_{3u}$  対称モードに属する  $\nu_{137}$  バンド (計算: 1464  $\text{cm}^{-1}$ ) に帰属される。 $B_{2u}$  対称モードはベンゼン環を含む2つの面のそれぞれが逆位相で振動するモードであり、 $B_{3u}$  対称モードは図1のように固定された分子において、上下2つの面の手前と奥が逆位相で振動するモードであった。一例として、 $B_{2u}$  対称モードと  $B_{3u}$  対称モードの中でそれぞれ最も大きな赤外吸収強度をもつ  $\nu_{117}$  モードと  $\nu_{137}$  モードの振動形を図3に示す。 $\nu_{117}$  モードは主にベンゼン環 CC 伸縮振動とベンゼン環炭素と架橋炭素の間の CC 伸縮振動、架橋アルキル鎖両端の  $\text{CH}_2$  はさみ振動が混ざったモードであった。このモードはベンゼン環を含む面の CC 伸縮の寄与が大きく、中性種からラジカルカチオンへの構造変化を考慮すると、 $\nu_{117}$  モードはベンゼン環を含む上下2つの面の間 (図1の  $y$  軸方向) での電荷のやり取りを誘起するモードと考えることができた。また、 $\nu_{137}$  モードは、主にベンゼン環 CC 伸縮とベンゼン環炭素と架橋炭素の間の CC 伸縮振動、ベンゼン CH 面内変格振動、架橋アルキル鎖中央の  $\text{CH}_2$  はさみ振動が混ざったモードであった。このモードもベンゼン環を含む面の CC 伸縮の寄与が大きく、ラジカルカチオンへの構造変化を考慮すると、上下2つの面の手前と奥 (図1の  $x$  軸方向) での電荷のやり取りを誘起するモードと考えることができた。このようなモードは分子振動に伴い大きな双極子モーメント変化を引起すので、大きな赤外吸収強度をもつようになったと考えられる。一方、 $B_{1u}$  対称モードは図1の  $z$  軸方向に遷移双極子モーメントをもつモードである。中性種からラジカルカチオンへの構造 (結合長) 変化において最も変化の大きかった結合は、ベンゼン環の架橋されている炭素の間の CC 結合であり、この結合は、 $z$  軸と平行であるため、 $B_{1u}$  対称モードでは、基本的に  $z$  軸方向に伸縮しない。したがって、 $B_{1u}$  対称モードでは、分子振動によって誘起される電荷のやりとりが少なく、大きな双極子モーメント変化は生じない。これが  $B_{1u}$  対称モードの赤外吸収強度がラジカルカチオンにおいてあまり増大しなかった理由と考えている。

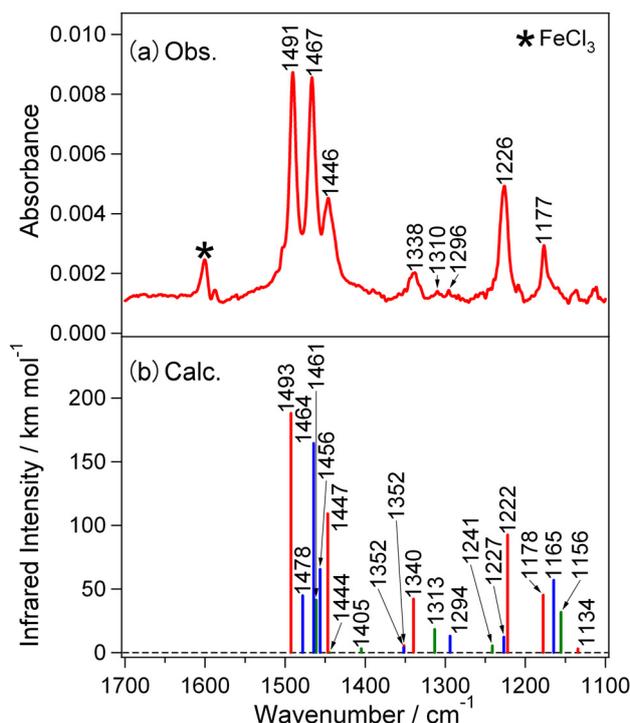


図2 [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5) シクロファンラジカルカチオンの (a) 実測および (b) 計算赤外吸収スペクトル

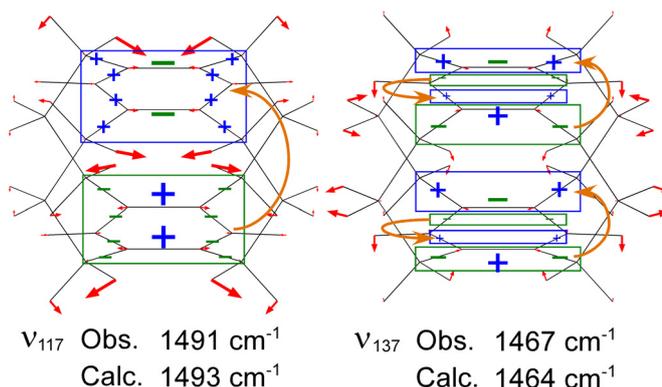


図3 [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5) シクロファンのラジカルカチオンにおいて大きな赤外吸収強度をもつ振動モード (矢印: 電荷の移動)

## 参考文献

- [1] M. Yasutake, T. Shinmyozu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10136 (2002).
- [2] M. Fujitsuka, T. Shinmyozu *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 5735 (2006).