[3.3] (4,4') ビフェニロファンの複数のアニオン種の振動分光分析

(青学大院理工 [1]・中央大理工 [2]) ○白石 隼矢 [1]・島田 林太郎 [1]・岡島 元 [2]・坂本 章 [1]

Vibrational Spectroscopic Analysis of Multiple Anionic Species of [3.3](4,4')Biphenylophane

([1]*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*, [2]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Shunya Shiraishi,[1] Rintaro Shimada,[1] Hajime Okajima,[2] Akira Sakamoto[1]

The charge carriers of conductive polymers are considered to be polarons generated by oxidative/reductive doping in the polymers. So far, we have studied infrared spectra of the radical ions of biphenyl[1)] and terphenyl[2)], and cyclophane[3)] as the models of polarons with intra-chain conjugation and stacked inter-chain interaction, respectively. Here, we focus on the ionic species of [3.3](4,4')biphenylophane (BPP) as the model species that have both the intra-chain conjugation and inter-chain interaction. We synthesized this compound and carried out electronic and vibrational spectroscopic measurements and quantum chemical calculations for its neutral and ionic species. We found that both radical anion and dianion of BPP were concurrently generated by reduction with potassium in degassed and dehydrated tetrahydrofuran. The electronic and Raman spectral signatures of each species were experimentally obtained through multivariate analysis of time-dependent spectra series recorded during the reduction process.

Keywords : Infrared Spectroscopy; Raman Spectroscopy; Biphenylophane; Radical Anion

導電性高分子の電気伝導における電荷担体は，酸化・還元によって高分子中に生成したポーラロン(ラジカルイオンに相当)と考えられているため，そのモデルとして高分子鎖内 [1,2)]や鎖間 [3)]で相互作用を有する共役分子のラジカルイオンの構造を調べることは重要である．本研究では，鎖内の共役と鎖間の相互作用の両方の性質をもつ共役モデル分子，[3.3] (4,4') ビフェニロファン(BPP)のアニオン種を生成し，その振動分光分析を行った．

BPP を脱水・脱気した THF 中で金属 K と接触還元させアニオン種を生成した．反応溶液の電子吸収及び 785 nm 励起ラマン散乱は接触時間依存性を示したため，様々な接触時間で得られたスペクトル系列に対して多変量解析(特異値分解と独立成分分析)を施した．その結果，時間挙動の異なる 4 種(電子吸収)及び 2 種(ラマン)の成分が得られた．各成分について，時間挙動及び，量子化学計算によるアニオン種のスペクトル予測との比較をもとに帰属を行なった．電子吸収スペクトルは，単調減衰を示す中性種成分，長時間接触後に現れる最終生成物成分に加え，異なる速度で立ち上がりその後減衰を示す 2 つの過渡成分(図 1)が得られた．これら過渡成分のスペクトルはそれぞれ BPP のラジカルアニオン(RA)及びジアニオン(DA)の計算スペクトルと対応したため，金属 K により BPP の 2 つのアニオン種が生成したと結論した． 785 nm 励起ラマン散乱では，異なる速度で立ち上がる 2 成分が得られ(図 2)，その時間挙動が電子吸収の過渡成分と対応したことから，これらを RA 及び DA の共鳴ラマン散乱と帰属した．計算によるスペクトル予測と比較したところ RA に比べて DA の方が良い一致を示した．以上，実測スペクトルの詳細な解析により，アニオン種の成分スペクトルとその時間挙動を取り出すことができた．講演では，BPP の実測・計算スペクトルを比較し，BPP のアニオン種の構造を詳細に議論する予定である．

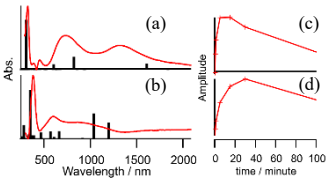

図 1：BPP の RA と DA の電子吸収スペクトル(a, b)とそれらの時間挙動(c, d)(実測：赤線，計算：棒線)

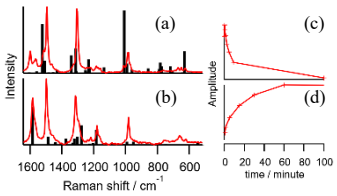

図 2：BPP の RA と DA のラマンスペクトル(a, b)と時間挙動(c, d)(実測：赤線，計算：棒線)

1) A. Sakamoto, M. Kuroda, T. Harada and M. Tasumi, *J. Mol. Struct.*, **735-736**, 3 (2005). 2) A. Sakamoto, T. Harada and N. Tonegawa, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1180 (2008). 3) A. Sakamoto, N. Tanaka and T. Shinmyozu, *Chem. Phys.*, **419**, 266 (2013) & H. Okajima, S. Shinmyozu and A. Sakamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 3395 (2018).

© The Chemical Society of Japan