

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 19 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550005

 研究課題名（和文） 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析

 研究課題名（英文） Infrared Absorption Measurements of Conjugated Radical Ion Dimers  
and Analyses of Electron-Molecular Vibration Interactions

研究代表者

坂本 章 (SAKAMOTO AKIRA)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：90262146

研究成果の概要（和文）：

本研究では、共役ラジカルイオン二量体や共役二量体分子系のラジカルイオン・2 価イオンの赤外吸収スペクトルを測定し、分子間での電荷移動を誘起する分子振動モードの観測と電子-分子振動相互作用の解析を行った。具体的には、(1) 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンのラジカルカチオン、ラジカルカチオン二量体とジカチオン 及び (2) [3<sub>4</sub>](1,2,4,5)シクロファン分子のラジカルカチオンの赤外吸収スペクトルを測定し、実測赤外スペクトルを量子化学計算の結果に基づいて解析し、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。

研究成果の概要（英文）：

Infrared absorption spectra were observed for (1) radical cation, its dimer, and dication of 2,5''-bis(methylthio)terthiophene and (2) radical cation of [3<sub>4</sub>](1,2,4,5)cyclophane. The structures and vibrational properties (harmonic frequencies, vibrational patterns, and infrared intensities) were calculated for (1) the neutral molecule, radical cation and dication of 2,5''-bis(methylthio)terthiophene and (2) the neutral molecule and radical cation of [3<sub>4</sub>](1,2,4,5)cyclophane by DFT method at B3LYP/6-311+G\*\* level. We compared the observed infrared spectra with those calculated by DFT method and analyzed electron-molecular vibration interaction. The molecular vibrational modes which induce both intramolecular and intermolecular charge fluxes were observed with large infrared absorption intensities.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：赤外吸収スペクトル，ラジカルイオン，2 価イオン，シクロファン分子，ラジカルイオン二量体，電子-分子振動相互作用

## 1. 研究開始当初の背景

共役  $\pi$  電子系分子のラジカルイオンや2価イオンは、機能性物質(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に関係している。また, 有機電子デバイス(有機 FET 素子, 有機 EL 素子など)の機能発現においても重要な役割を果たす。そのような共役ラジカルイオンや2価イオンの分子構造と, 機能発現に対して果たす役割を明らかにするうえで, 振動スペクトルを精密に測定し, 得られた結果を詳細に解析することは重要である。特に, 分子振動に伴う電子構造の変化(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測定と量子化学計算による解析が最も直接的かつ唯一の研究手法となる。

しかしながら, 共役ラジカルイオン・2価イオンは一般に酸素や水に対して不安定なため, 脱酸素・脱水環境下でサンプリングしたガラス容器中の試料に対して直接測定が可能なラマン分光法による研究は比較的報告されているものの, 赤外分光法による研究はほとんど進んでいなかった。

このような状況のなか, 研究代表者はこれまでに, 共役  $\pi$  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, 分子内電荷移動をひき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)を明らかにしてきた。

## 2. 研究の目的

本研究では, これまでの研究を分子間に拡張し, 共役ラジカルイオン二量体や共役二量体分子系(シクロファン類)のラジカルイオン・2価イオンの赤外吸収スペクトルを測定し, 分子間での電荷移動を誘起する分子振動モードの観測と電子-分子振動相互作用の解析を推進することを目的とした。このような振動モードの赤外吸収強度は, 分子振動に伴って分子間でやり取りされる電荷の量と距離を直接的に反映する。したがって, その解析は, 導電性高分子や電荷移動錯体だけでなく, 有機電子デバイス(有機 FET 素子, 有機 EL 素子など)における機能発現のメカニズムを理解する上で重要と考えられる。

ここでは, 次の2つの分子系に対する研究成果を記す。

(1) 2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェン(BM3T)のラジカルカチオン(RC), ラジカルカチオン二量体(RCD)とジカチオン(DC)の赤外吸収スペクトルの測定と解析

オリゴチオフェンの1つである2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェン(BM3T)は, 溶媒にジクロロメタンを用いると主にラジカ

ルカチオン(単量体)(RC)とジカチオン(DC)を, 溶媒にアセトニトリルを用いると主にラジカルカチオン二量体(RCD)とジカチオンを発生させることができる。そこで, BM3TのRCとRCD, DCを測定対象とし, それらの電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定した。さらに, 実測赤外吸収スペクトルを量子化学計算の結果と比較し, 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。

(2) [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5)シクロファンラジカルカチオンの赤外吸収スペクトルの測定と解析

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2量体系分子の1つである[3<sub>4</sub>] (1,2,4,5)シクロファンのラジカルカチオンを研究対象とし, その電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定した。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。

## 3. 研究の方法

(1) BM3TのRC, RCDとDCの赤外吸収スペクトルの測定と解析

FeCl<sub>3</sub>溶液の調製, BM3T溶液の調製を行った後, サンプル溶液に加えるFeCl<sub>3</sub>溶液の量を制御することで定量的にBM3Tの酸化を行った。溶媒をCD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>としてRCとDCを, CD<sub>3</sub>CNとしてRC, RCDとDCをそれぞれ発生させた。それらの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-570)とフーリエ変換赤外分光光度計(VARIAN FTS6000)を用いて測定した。

BM3Tの中性種, RC, DCを対象として, 構造最適化と振動数計算を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。

(2) [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5)シクロファンラジカルカチオンの赤外吸収スペクトルの測定と解析

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。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。

[3<sub>4</sub>] (1,2,4,5)シクロファンの中性種, ラジカルカチオンを対象として, 構造最適化と振動数計算を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。

## 4. 研究成果

(1) BM3TのRC, RCDとDCの赤外吸収スペクトルの測定と解析

構造最適化によるBM3Tの分子構造の対称性は、中性種では  $C_2$  対称であるのに対し、RC、DC では  $C_{2v}$  対称となった。

中性種の計算赤外スペクトルは、実測赤外吸収スペクトルを比較的よく再現した。一方、カチオン種の赤外スペクトルは中性種のそれとは大きく異なり、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。

BM3T カチオン種の実測赤外スペクトルとRCの計算赤外スペクトルを図1に示す。CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒中、サンプルとFeCl<sub>3</sub>の物質質量比1:1のとき、主にRCが生成した。このときの実測赤外スペクトル(図1(a))をRCの計算赤外スペクトル(図1(c))と比較すると、実測と計算が対応した大きな赤外強度をもつバンドは  $B_2$  モード(図1, ○)に属し、分子の左半分と右半分が逆位相に振動して分子内で電荷のやり取りを引き起こすモードであった。同様の結果がDCについても得られた。次に、CD<sub>3</sub>CN 溶媒中、サンプルとFeCl<sub>3</sub>の物質質量比1:4のとき、RCとRCDが生成した。このときの実測赤外スペクトル(図1(b))で大きな赤外強度をもつバンドは、先述したRC由来のモード(図1, ○)と、RCでは大きな強度をもたない全対称的な  $A_1$  モードがRCD中の2分子間で逆位相に振動するため分子間で電荷のやり取りを引き起こすモード(図1, □)に帰属できると考えている。分子内や分子間で電荷のやり取りを引き起こすモードは、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ため、赤外吸収強度を増大させたと考えられる。

(2) [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5)シクロファンラジカルカチオンの赤外吸収スペクトルの測定と解析

FeCl<sub>3</sub>で酸化した[3<sub>4</sub>] (1,2,4,5)シクロファンの電子吸収スペクトルを先行の報告と比較することにより、ラジカルカチオンの生成を確認した。[3<sub>4</sub>] (1,2,4,5)シクロファンラジカルカチオンの実測および計算赤外スペクトルを図2に示す。ラジカルカチオンの主要なバンドについては、計算スペクトルは実測スペクトルをよく再現した。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。

中性種において最も大きな赤外吸収強度をもつバンドは  $B_{3u}$  モードであったのに対し、ラジカルカチオンにおいて最も大きな赤外吸収強度をもつバンドは  $B_{2u}$  モードであった。

ラジカルカチオンにおいて特定の振動モードの赤外強度が著しく増大するメカニズムを、中性種とラジカルカチオンの分子構造(特に、結合長)の違いと遷移双極子モーメントの方向に注目して考察した。

ラジカルカチオンにおいて赤外吸収強度が著しく増大する振動モードは、主に  $B_{2u}$  モードに属し、ベンゼン環を含む2つの面のそれ

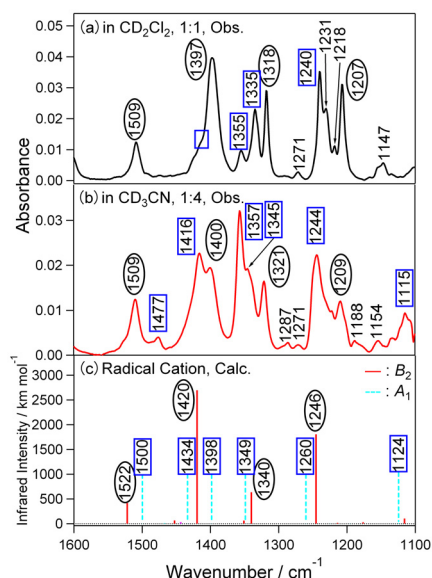


図1 BM3T カチオン種の(a), (b) 実測赤外吸収スペクトルおよび(c) RCの計算赤外スペクトル(溶媒は(a) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (物質質量比 1:1), (b) CD<sub>3</sub>CN (物質質量比 1:4))

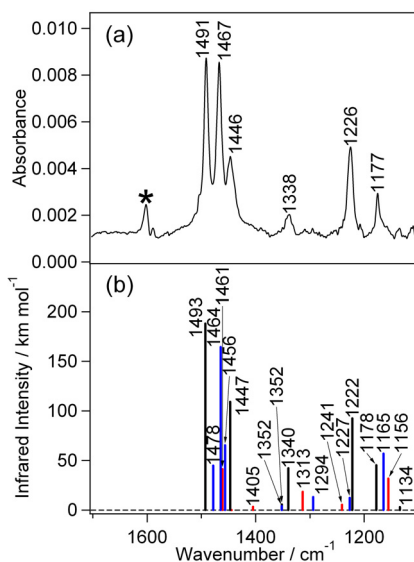


図2 [3<sub>4</sub>] (1,2,4,5)シクロファンラジカルカチオンの(a) 実測及び(b) 計算赤外吸収スペクトル, \*はFeCl<sub>3</sub>によるバンド

ぞれが逆位相で振動するモードであった。特に最も大きな赤外吸収強度をもつ 1491 cm<sup>-1</sup> バンド(計算 1493 cm<sup>-1</sup>)の振動モードは、ベンゼン環のC-C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、ベンゼン環を含む2つの共役分子面の間での電荷のやり取りを誘起するモードと解釈できた。このようなモードは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、赤外吸収強度を増大させたと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

① A. Sakamoto, N. Tanaka, and T. Shinmyozu, Measurement and analysis of the infrared absorption spectrum of the radical cation of [3<sub>4</sub>](1,2,4,5)cyclophane: Observation of electron-molecular vibration interaction between two benzene moieties, *Chem. Phys.*, 査読有, **419**, 2013, 266 – 273.

DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.03.018

② N. Suzuki, L. F. Imai, Y. Kato, K. Nagata, Y. Ohashi, K. Kuchitsu, M. Tanokura, A. Sakamoto, M. Nara, M. Nakano, and N. Yonezawa, Coordination structures of Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> in three types of tobacco calmodulins in solution: Fourier-transform infrared spectroscopic studies of side-chain coo- groups, *Biopolymers*, 査読有, **99**, 2013, 472 – 483.

DOI: 10.1002/bip.22203

③ 坂本 章, 講座「量子化学計算による赤外・ラマンスペクトルシミュレーションの基礎」, 分光研究, 査読有, 62 巻 1 号, 2013, pp. 22 – 40.

[http://www.bunkou.or.jp/prints/prints\\_6201.html](http://www.bunkou.or.jp/prints/prints_6201.html)

④ A. Sakamoto, N. Ohya, T. Hasegawa, H. Izumi, N. Tokita, and Y. Hamada, Determination of the Absolute Stereochemistry of Limonene and  $\alpha$ -Santalol by Raman Optical Activity Spectroscopy, *Natural Product Commun.*, 査読有, **7**, 2012, 419 – 421.

<http://www.naturalproduct.us/JournalArchive.asp>

⑤ A. Sakamoto, S. Ochiai, H. Higashiyama, K. Masutani, J. Kimura, E. Koseto-Horyu, M. Tasumi, Raman Studies of Japanese Art Objects by a Portable Raman Spectrometer Using Liquid Crystal Tunable Filters, *J. Raman Spectrosc.*, 査読有, **43**, 2012, 787 – 791.

DOI: 10.1002/jrs.3080

⑥ A. Sakamoto, K. Mori, K. Imura, and H. Okamoto, Nanoscale Two-Photon Induced Polymerization of Diacetylene LB Film by Near-Field Photoirradiation, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **115**, 2011, 6190 – 6194.

DOI: 10.1021/jp1100522

⑦ 坂本 章, 講座「赤外分光測定法—基礎と最新手法」第 II 部 各種測定法編, 第 10 回「17. 時間分解赤外分光法」, 分光研究, 査読有, 60 巻 4 号, 2011, pp. 145 – 153.

[http://www.bunkou.or.jp/prints/prints\\_6004.html](http://www.bunkou.or.jp/prints/prints_6004.html)

⑧ A. Sakamoto, S. Matsuno, M. Tasumi, Picosecond Near-Infrared Excited Transient Raman Spectra of  $\beta$ -Carotene in the Excited S<sub>2</sub> State: Solvent Effects on the In-Phase C=C Stretching Band and Vibronic Coupling, *J. Mol.*

*Struct.* (Prof. A. Barnes Special Issue), 査読有, **976**, 2010, 310 – 313.

DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.04.012

⑨ 坂本 章, 講座「赤外分光測定法—基礎と最新手法」第 I 部 基礎編, 第 1 回「2. 基本的な試料取扱法」, 分光研究, 査読有, 59 巻 1 号, 2010, pp. 32 – 36.

[http://www.bunkou.or.jp/prints/prints\\_5901.html](http://www.bunkou.or.jp/prints/prints_5901.html)

[学会発表] (計 19 件)

① 齊藤 友里恵, 坂本 章, 「近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光法による 9,9'-ビアントリルの光励起状態の研究」, 第 6 回 分子科学討論会 2012, 2012 年 09 月 19 日, 東京大学 本郷キャンパス

② 鈴木 暁彦, 坂本 章, 「ポンプ光波長可変フェムト秒時間分解赤外マルチチャンネル分光システムの試作と応用」, 第 6 回 分子科学討論会 2012, 2012 年 09 月 21 日, 東京大学 本郷キャンパス

③ 鈴木 暁彦, 坂本 章, 丸山 雄介, 服部 淳彦, 奈良 雅之, 「顕微赤外イメージング分光測定によるモツゴのウロコの状態・分布解析」, 日本化学会 第 92 春季年会(2012), 2012 年 3 月 27 日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス・矢上キャンパス

④ 石塚 竜二, 坂本 章, 「テルチオフェンラジカルカチオン, ラジカルカチオン二量体およびジカチオンの赤外吸収スペクトルの測定と解析」, 日本化学会 第 92 春季年会(2012), 2012 年 3 月 27 日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス・矢上キャンパス

⑤ 齊藤 友里恵, 山跡 達也, 坂本 章, 「近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光システムの改良と応用」, 日本化学会 第 92 春季年会(2012), 2012 年 3 月 26 日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス・矢上キャンパス

⑥ 横溝 邦彦・坂本 章・藤原 隆司・永澤 明・石丸 雄大, 「フラーレンを導入したピロール環拡張ポルフィリンの物性」, 日本化学会 第 92 春季年会(2012), 2012 年 3 月 25 日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス・矢上キャンパス

⑦ 鈴木 暁彦, 坂本 章, 丸山 雄介, 服部 淳彦, 奈良 雅之, 「モツゴ ウロコの顕微赤外イメージング分光測定」, 平成 23 年度 日本分光学会年次講演会, 2011 年 12 月 2 日, 理化学研究所 横浜研究所

⑧ 齊藤 友里恵, 山跡 達也, 坂本 章, 「近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光システムの改良」, 平成 23 年度 日本分光学会年次講演会, 2011 年 12 月 2 日, 理化学研究所 横浜研究所

⑨ A. Sakamoto, T. Harada, Y. Takahashi, and N. Tanaka, "A new approach to the spectroscopic study of unstable radicals and ions in solution", FACSS (Federation of Analytical Chemistry and

Spectroscopy Societies) Conference 2011, October 6, 2011, Reno, Nevada, USA

⑩ A. Sakamoto, S. Ochiai, H. Higashiyama, K. Masutani, J. Kimura, E. Koseto-Horyu, and M. Tasumi, "Development of a Portable Raman Imaging Spectrometer Using Dimension-Compressed Imaging Optical Fibers for Studying Cultural Properties", FACSS (Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies) Conference 2011, October 3, 2011, Reno, Nevada, USA

⑪ 坂本 章, 落合 周吉, 増谷 浩二, 東山 尚光, 木村 淳一, 小瀬戸 恵美, 「次元圧縮型イメージファイバーを用いた面測定ラマンイメージング装置の改良と応用」, 第5回 分子科学討論会 2011, 2011年9月23日, 札幌コンベンションセンター

⑫ 大竹 智史, 小林 徹, 坂本 章, 成島 哲也, 岡本 裕巳, 「金ナノ構造体を用いたジアセチレン単量体 LB 膜の光重合反応の検討」, 第5回 分子科学討論会 2011, 2011年9月21日, 札幌コンベンションセンター

⑬ 石塚 竜二, 坂本 章, 「テルチオフェンカチオン種の赤外吸収スペクトルの測定と解析」, 第5回 分子科学討論会 2011, 2011年9月20日, 札幌コンベンションセンター

⑭ A. Sakamoto, T. Harada, Y. Takahashi, and N. Tanaka, "A new approach to the spectral study of unstable radicals and ions in solution by the use of an inert gas glovebox system: observation and analysis of the infrared spectra of the radical ions, divalent ions, and tetravalent ions of some conjugated molecules", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), December 17, 2010 Honolulu, Hawaii, USA

⑮ 小林 徹, 大竹 智史, 坂本 章, 成島 哲也, 岡本 裕巳, 「金微粒子とジアセチレン単量体 LB 膜による新規光重合反応場の構築」, 第4回 分子科学討論会 2010, 2010年9月16日, 大阪大学 豊中キャンパス

⑯ 石塚 竜二, 坂本 章, 「テルチオフェンラジカルカチオンの赤外吸収スペクトルの測定と解析」, 第4回 分子科学討論会 2010, 2010年9月14日, 大阪大学 豊中キャンパス

⑰ 坂本 章, 落合 周吉, 東山 尚光, 増谷 浩二, 木村 淳一, 小瀬戸 恵美, 「異なる2方式の面測定ラマンイメージング装置の製作と応用」, 第4回 分子科学討論会 2010, 2010年9月14日, 大阪大学 豊中キャンパス

⑱ A. Sakamoto, S. Ochiai, H. Higashiyama, K. Masutani, J. Kimura, E. Koseto-Horyu, and M. Tasumi, "Development and Improvement of Portable Raman Imaging Spectrometers for Studying Cultural Properties", XXII International Conference on Raman Spectroscopy, August 10, 2010, Boston, Massachusetts, USA

⑲ A. Sakamoto and M. Takezawa, "Picosecond Time-Resolved Infrared Absorption Studies on Photoexcited States of  $\pi$ -Conjugated Polymers", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, July 9, 2010, Kyoto, Japan

〔図書〕(計2件)

① 坂本 章, (株)エス・ティ・ジャパン, (社)日本分光学会編集委員会, 「赤外分光測定法—基礎と最新手法」[田隅 三生 編著], 第I部 基礎編, 第2章「基本的な試料取扱法」, 2012, 5ページ(pp. 6–10).

② 坂本 章, (株)エス・ティ・ジャパン, (社)日本分光学会編集委員会, 「赤外分光測定法—基礎と最新手法」[田隅 三生 編著], 第II部 各種測定法編, 第20章「時間分解赤外分光法」, 2012, 9ページ(pp. 149–157)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計0件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.agnes.aoyama.ac.jp/bio/faculty/sakamoto.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 章 (SAKAMOTO AKIRA)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号 : 90262146

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし