

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

(埼玉大院理工) ○石塚 竜二, 坂本 章

【序論】共役 π 電子系分子のイオン種は、導電性高分子や電荷移動錯体、有機電子デバイスなどの機能発現と密接な関係がある。したがって、その振動スペクトルを測定し、解析することは重要である。例えば、オリゴチオフェンのラジカルカチオンとジカチオンの

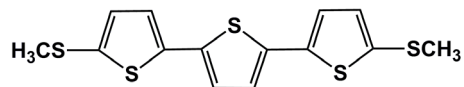


図1 2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェン

共鳴ラマンスペクトルは、導電性高分子ポリチオフェン中に生成した電荷担体を同定する上で非常に役立っている[1]。また、共役ラジカルイオンや2価イオンの赤外吸収スペクトルを精密に測定し、それを量子化学計算を用いて解析することで、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ができる。我々のグループでは、これまでにさまざまな共役分子のラジカルアニオン、ジアニオンについて赤外吸収測定と解析を行い、分子内での電荷移動を誘起する基準振動モードが巨大な赤外吸収強度をもつことを明らかにしてきた[2]。本研究では、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(図1)を対象とした。この分子は溶媒にジクロロメタンを用いるとラジカルカチオン(単量体)とジカチオンを、アセトニトリルを用いるとラジカルカチオン二量体とジカチオンを、それぞれ室温において安定に発生させることができる[3,4]。今回は、溶媒にジクロロメタンを選び、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とジカチオンを測定対象とし、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。さらに、実測赤外吸収スペクトルと量子化学計算の結果を比較して、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。

【実験】2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェンは既報[3]に従って合成した。得られた生成物の同定は、 ^1H NMR, ^{13}C NMR, そして融点測定により行った。中性種の赤外吸収スペクトルをフーリエ変換赤外分光光度計(VARIAN FTS6000)を用いてKBr錠剤法で測定した。

酸化剤 FeCl_3 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_3 の CD_2Cl_2 溶液の調製, 2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの CD_2Cl_2 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。ラジカルカチオンとジカチオンは、加える FeCl_3 の CD_2Cl_2 溶液の量を制御し、定量的に酸化することで作り分けた。溶液を CaF_2 製セルに移し、中性種, ラジカルカチオン, ジカチオン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-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。

【計算】2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの中性種, ラジカルカチオン, ジ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。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でスケールリングを行った。

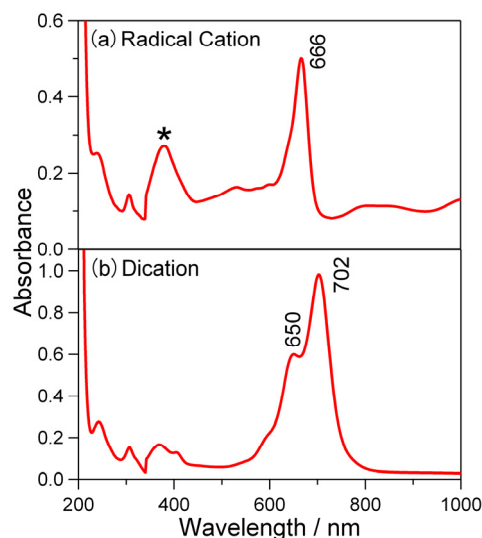


図2 2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの(a)ラジカルカチオンおよび(b)ジカチオンの電子吸収スペクトル(*は中性種による吸収帯)

【結果と考察】FeCl₃で酸化した2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの電子吸収スペクトルを図2に示す。中性種の吸収極大波長 λ_{\max} は384 nmであったが、FeCl₃で酸化するとその384 nmの吸収帯が減少し、666 nmに新たな吸収帯が出現した(図2(a))。さらにFeCl₃のCD₂Cl₂溶液を加えて酸化するとスペクトルの形状がさらに変化し、702 nmと650 nmに吸収帯を持つスペクトルになった(図2(b))。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の吸収極大波長は665 nm(溶媒:ジクロロメタンまたはアセトニトリル)、ジカチオンのそれは685 nmと625 nm(溶媒:アセトニトリル)と報告[3,4]されており、本研究で観測した値は報告されている値と比較的良く一致した。したがって、2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンを定量的に酸化することでラジカルカチオンとジカチオンをそれぞれ生成することができたと考えている。

2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの中性種の最適化構造はC₂対称であったのに対し、ラジカルカチオン、ジカチオンのそれはC_{2v}対称であり、ラジカルカチオン、ジカチオンでは3つのチオフェン環が同一平面上にある構造となった。また、中性種からラジカルカチオン、ジカチオンへの酸化に伴う結合長の変化を見ると、イオン化に伴いキノイド的な構造の寄与がより大きくなることが分かった。

図3に2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェン(中性種)の赤外吸収スペクトルを示す。計算赤外スペクトル(図3(b))は実測赤外スペクトル(図3(a))を比較的良好に再現した。しかし、ラジカルカチオンの実測赤外スペクトル(図4(a))では、1509, 1400, 1317, 1206 cm⁻¹に計算赤外スペクトル(図4(b))と対応するバンドを観測したものの、それ以外に大きな赤外吸収強度を持つバンドが観測された。同様に、ジカチオンの実測スペクトルにおいても計算赤外スペクトルと対応するバンドと対応しないバンドの両方を観測した。これらの計算赤外スペクトルは、ラジカルカチオン、ジカチオン共に中性種のものとは大きく異なり、大きな赤外吸収強度をもつバンドはいずれもB₂対称モードであり、チオフェン環の長軸方向に電荷のやり取りを引き起こす分子振動モードであった。計算スペクトルと対応しなかった大きな赤外吸収強度を持つバンドは、現在のところラジカルカチオンと共に生成したラジカルカチオン二量体などによるバンドと考えているが、今後更なる実験と検討が必要である。

【参考文献】[1]N. Yokonuma, Y. Furukawa, M. Tasumi, M. Kuroda, J. Nakayama, *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 431 (1996). [2]A. Sakamoto, T. Harada, N. Tonegawa, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1180 (2008). [3]M. G. Hill, J.-F. Penneau, B. Zinger, K. R. Mann, L. L. Miller, *Chem. Mater.*, **4**, 1106 (1992). [4]B. Zinger, K. R. Mann, M. G. Hill, L. L. Miller, *Chem. Mater.*, **4**, 1113 (1992).

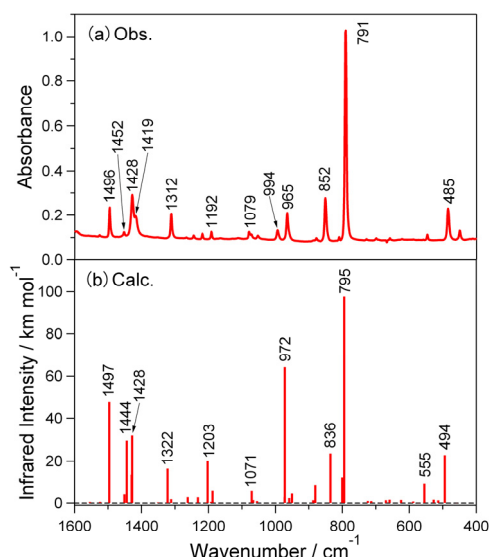


図3 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの中性種の(a)実測赤外スペクトルおよび(b)計算赤外スペクトル(波数領域1600–400 cm⁻¹)

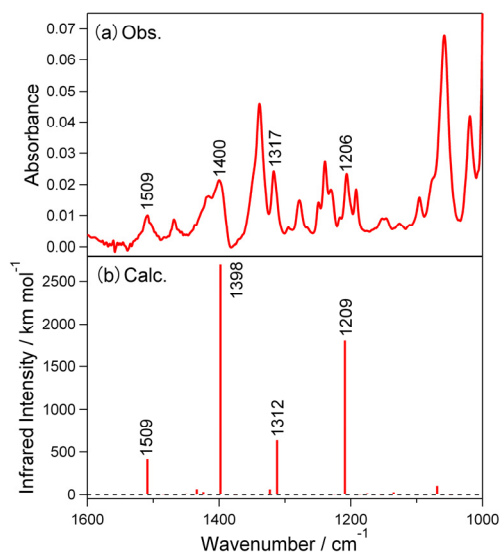


図4 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンのラジカルカチオンの(a)実測赤外スペクトルおよび(b)計算赤外スペクトル(波数領域1600–1000 cm⁻¹)