

ジチエニルブタジエンにおける回転異性体の分光学的同定

(日大・工¹, 広島大院・総合科学²)○面川 大紀¹, 沼田 靖¹, 伊藤 隆夫², 奥山 克彦¹

【序論】直鎖ポリエンは代表的な π 共役分子で、電気伝導性をもつことから有機半導体材料などへの応用が期待されている。この末端にチエニル基を導入したジチエニルポリエンは、イオウ原子の孤立電子対が分子全体の電子状態に大きな影響を及ぼすと考えられる。また、Fig. 1 に示すように末端のチエニル基の配向の違いから3つの回転異性体が存在する可能性がある。昨年の分子科学討論会において我々は、分子種を選択が可能なホールバーニング分光法を用いて直鎖部分に二重結合をひとつ持つジチエニルエテンに二種類の回転異性体が存在することを報告した。また、直鎖部分に二重結合が2つあるジチエニルブ

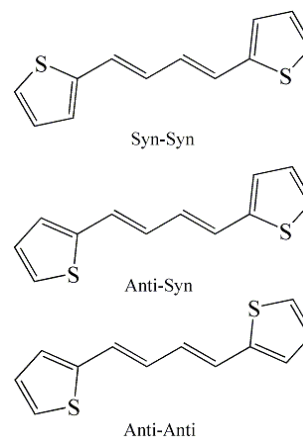


Fig. 1 DTB の構造異性体

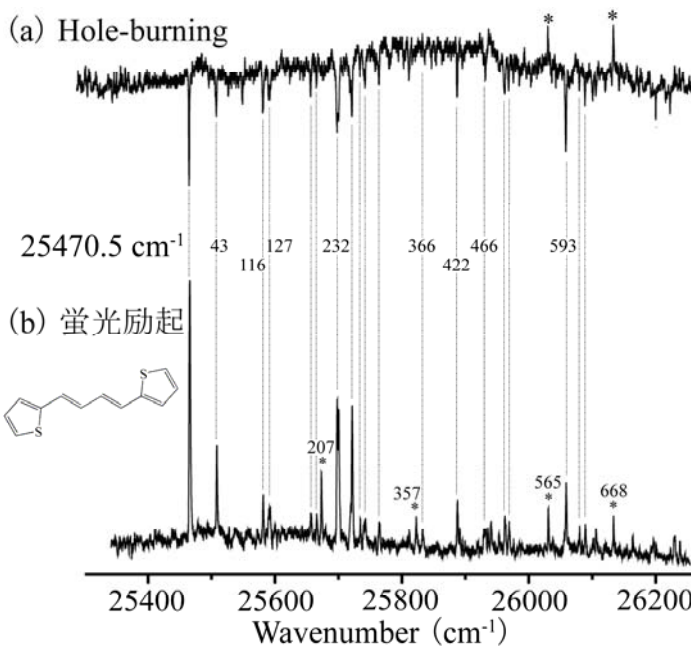
タジエン (DTB) では主要な振電バンドが一種類の異性体のみから成り、単一振電準位 (SVL) 分散蛍光スペクトルと量子化学計算の結果からこの異性体を Anti-Anti 体と帰属した¹⁾。しかしながら Fig. 2 に示すように、蛍光励起スペクトルにはホールバーニングスペクトルには現れていない振電バンドもいくつか観測された。我々はこれらの振電バンドを基底電子状態 (S_0) における振動数と比較することによりホットバンドと帰属したが確証は得られなかった。

今回、このバンドの帰属を行う

ため SVL 分散蛍光スペクトルを測定したところ、これらのバンドはホットバンドではなく Anti-Anti 体以外の回転異性体であると同定できた。

【実験】jet 中の蛍光励起および SVL 分散蛍光スペクトルの測定を行った。量子化学計算には Gaussian 03 プログラムパッケージを使用し B3LYP/6-311++G^{**} レベルで行った。

【結果と考察】まず Fig. 2 の DTB の $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移スペクトルを説明する。(a) は 25471 cm^{-1} の蛍光をモニターしたホールバーニングスペクトルで (b) は蛍光励起スペクトルである。ホール

Fig. 2 DTB の $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移スペクトル

(a) ホールバーニング (b) 蛍光励起

バーニングスペクトルに注目すると、(b)の蛍光励起スペクトルに現れたほとんどのバンドは(a)にも現れている。これらホールバーニングに現れたバンドは 25471 cm^{-1} のバンドと同じ分子種であり、Anti-Anti 体と帰属された¹⁾。一方(b)の+207、+357、+565、+668 cm^{-1} に現れたバンドは(a)には現れていない。これらのバンドを帰属するため、 $S_1 \rightarrow S_0$ 分散蛍光スペクトルを測定した。Fig. 3 a)に $25678(+207)\text{ cm}^{-1}$ を励起した SVL 分散蛍光スペクトルを示す。また Fig. 3 b)に昨年報告した Anti-Anti 体のオリジン励起した SVL 分散蛍光スペクトルを示す。a)と b)と比較すると、スペクトルの構造は似ているものの振動数が異なっていることが分かる。

特に a)のスペクトルにおいて共役二重結合の特徴である 1600 cm^{-1} の振動が現れているためこのバンドは Anti-Anti 体以外の異性体である可能性が高い。量子化学計算との比較、検討を行った。Table に主な振電バンドと量子化学計算による結果を示す。SVL で観測された振動数が Anti-Syn 体の計算結果と一致したことから、+207 cm^{-1} のバンドを Anti-Syn 体によるものと帰属した。

一方蛍光励起スペクトル中で+357、+565、+668 cm^{-1} に現れたバンドは寿命が Anti-Anti 体

(25471 cm^{-1})や Anti-Syn 体に比べると非常に長い(43 ns)ことからこれらのバンドは Syn-Syn 体か、不純物と考えられる。

討論会当日は、DTB 回転異性体の帰属の詳細について SVL 分散蛍光スペクトルを中心に議論したいと考えている。

【参考文献】1)面川、沼田、伊藤、奥山、第3回分子科学討論会 2P019 (2009)

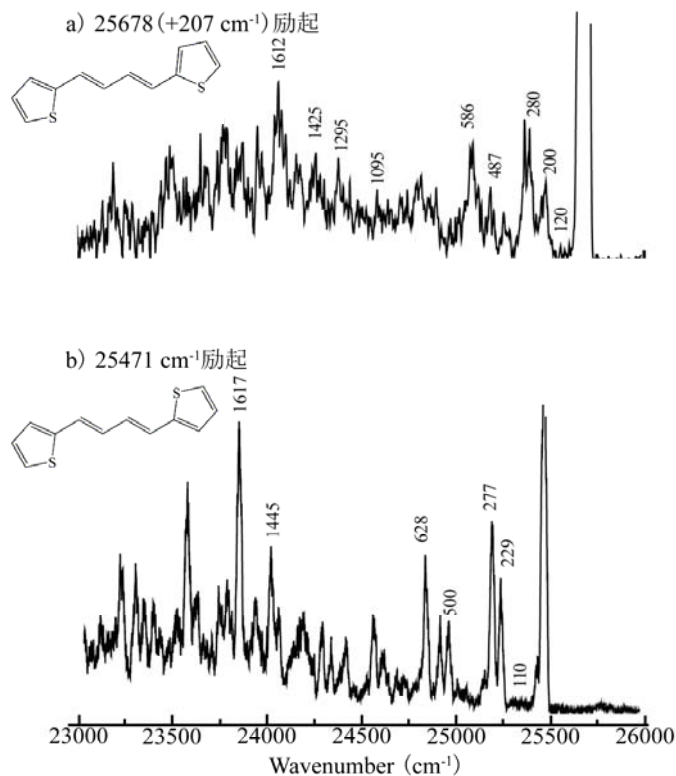


Fig. 3 DTB の $S_1 \rightarrow S_0$ 分散蛍光スペクトル

a) $25678(+207)\text{ cm}^{-1}$ 励起 b) 25471 cm^{-1} 励起

Table 実測値と計算値の比較

Anti-Anti		Anti-Syn	
実測値	計算値	実測値	計算値
110	106.9	120	119.8
277	265.0	280	275.6
628	625.3	589	600.0
820	807.7	815	815.8
934	935.0	933	936.3
1089	1093.8	1095	1093.3
1275	1298.8	1295	1299.5
1617	1621.8	1612	1617.0