

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

(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。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(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[1]。本研究では、これまでの分子内における観測と解析を分子間へと拡張することを目的とし、研究対象として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)(図 1)を選んだ。この分子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)を発生させることができるのに対し、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[2,3]。そこで、BM3T のラジカルカチオンとその二量体、ジカチオンを測定対象とし、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、振動モードの帰属を試みた。

【実験】BM3T は既報[2]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。

FeCl_3 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_3 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_2Cl_2 としてラジカルカチオン(単量体)を、 CD_3CN としてラジカルカチオン二量体とジカチオンをそれぞれ発生させた。溶液を CaF_2 製セルに移し、発生させたカチオン種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 または JASCO V-570)とフーリエ変換赤外分光光度計(JASCO FTIR-4100 または VARIAN FTS6000)を用いて測定した。

【計算】BM3T 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 WLS 法によりスケールリングを行った。

【結果と考察】 FeCl_3 を用いて化学量論的に一電子酸化した BM3T の電子吸収スペクトルを図 2 に示す。酸化にともない、中性種の吸収帯(λ_{max} 384 nm)が減少し、ジクロロメタン中では 666 nm に、アセトニトリル中では 656 nm に加えて 524 nm と 840 nm に新たな吸収帯が出現した(図 2(a)(b))。さらに FeCl_3 溶液を加えて酸化するとスペクトルの形状が変化し、

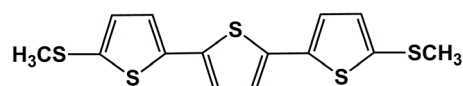


図 1 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェン(BM3T)

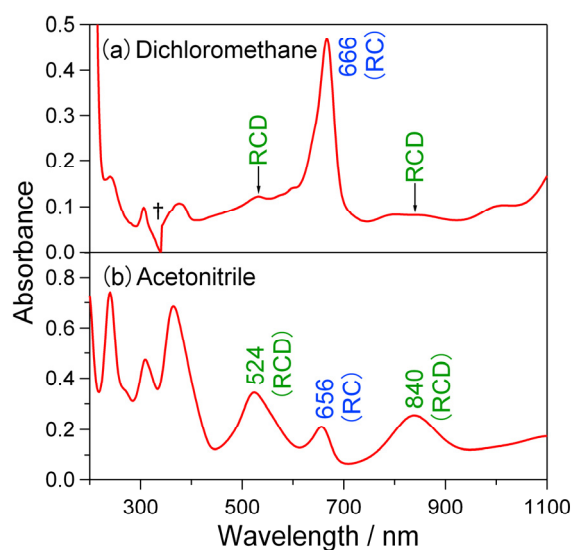


図 2 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンカチオン種の電子吸収スペクトル, 溶媒は(a)ジクロロメタン, (b)アセトニトリル(+は分光光度計の光源切り換え)

アセトニトリル中では 682 nm と 630 nm に吸収帯をもつスペクトルになった。BM3T のラジカルカチオン(単量体)の吸収極大波長は 665 nm(溶媒:ジクロロメタン), ラジカルカチオン二量体のそれは 524 nm と 838 nm(溶媒:アセトニトリル), また, ジカチオンでは 685 nm と 625 nm(溶媒:アセトニトリル)と報告[2,3]されており, 本研究で観測した値は報告されている値と良く一致した。したがって, 定量的に酸化することで, ジクロロメタン中では主にラジカルカチオン(単量体)を, アセトニトリル中ではラジカルカチオン(単量体)に加えてラジカルカチオン二量体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。

図 3 に BM3T のカチオン種の赤外スペクトルを示す。図 3 (a) と (b) の赤外吸収スペクトルは, それぞれ図 2 (a) と (b) の電子吸収スペクトルを測定した試料のものである。溶媒にジクロロメタンを用いた場合の実測赤外スペクトル(図 3 (a))とアセトニトリルを用いた場合の実測赤外スペクトル(図 3 (b))を比べると, 大きな赤外吸収強度をもつバンドはいずれもほぼ対応する波数に観測された。したがって, これらのバンドはラジカルカチオン(単量体)かその二量体によるものだと考えられる。電子吸収スペクトルから, ジクロロメタン中(図 2 (a))ではラジカルカチオン(単量体)が主であるが二量体の寄与も少しはあること, また, アセトニトリル中(図 2 (b))ではラジカルカチオン二量体に加えてラジカルカチオン(単量体)が比較的存在していることが分かる。そこで図 3 (a) と (b) に観測された赤外バンドの相対強度の違いに注目すると, ジクロロメタン中で測定したとき(図 3 (a))に比べて, アセトニトリル中で測定したとき(図 3 (b))には, 1473, 1399, 1345, 1321, 1273, 1243, 1208 cm^{-1} のバンドの赤外吸収強度が相対的に減少し, また, 1507, 1419, 1357 cm^{-1} のバンドのそれは相対的に増大していることが分かる。このことから, 前者のバンドは主にラジカルカチオン(単量体)に, 後者のバンドは主にラジカルカチオン二量体に帰属されると考えられる。ここで, ラジカルカチオン(単量体)に帰属された実測赤外バンドをラジカルカチオン(単量体)の計算赤外スペクトル(図 3 (c))と比べてみると, ジクロロメタン中で 1339 cm^{-1} と 1240 cm^{-1} に観測されたバンド(図 3 (a))は, 対応するバンドが 1340 cm^{-1} と 1246 cm^{-1} に計算されている(図 3 (c))が, 計算スペクトルの 1522 cm^{-1} と 1420 cm^{-1} のバンド(図 3 (c))は, ラジカルカチオン(単量体)の実測バンドに対応するものがない。さらに, ラジカルカチオン(単量体)に帰属した 1469, 1398, 1317, 1278, 1207 cm^{-1} の実測バンドは, 計算スペクトル(図 3 (c))には計算されていない。このように, 今のところ実測スペクトルの帰属については不明確な点が多いので, 今後, 更なる実験と検討を行い, 実測赤外スペクトルの帰属と解析を行っていく予定である。

【参考文献】 [1] A. Sakamoto, T. Harada, N. Tonegawa, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1180 (2008).

[2] M. G. Hill, J.-F. Penneau, B. Zinger, K. R. Mann, L. L. Miller, *Chem. Mater.*, **4**, 1106 (1992).

[3] B. Zinger, K. R. Mann, M. G. Hill, L. L. Miller, *Chem. Mater.*, **4**, 1113 (1992).

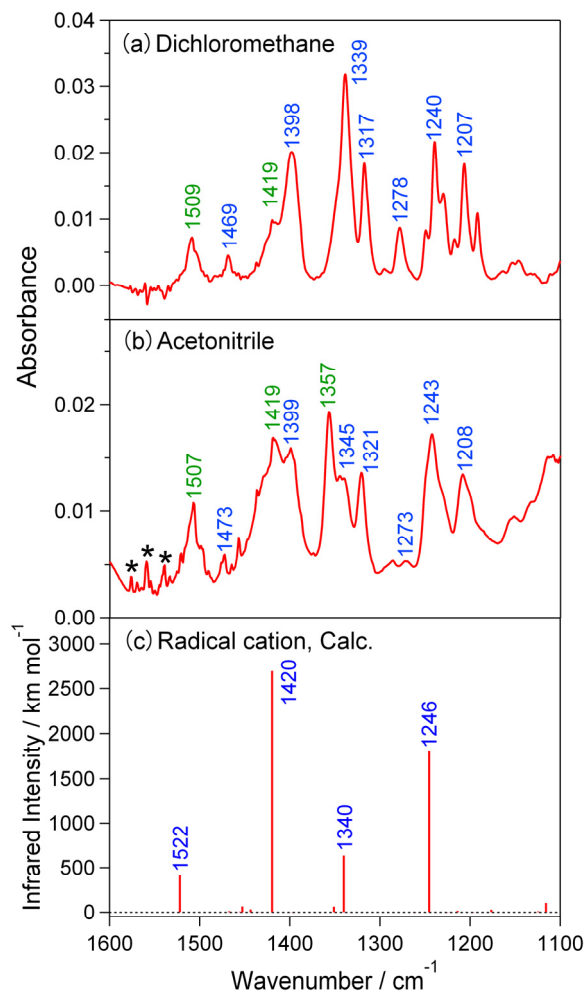


図 3 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンカチオン種の (a) (b) 実測赤外スペクトルおよび (c) ラジカルカチオン(単量体)の計算赤外スペクトル, 溶媒は (a) ジクロロメタン, (b) アセトニトリル(*は水蒸気によるバンド)