

1P075 ビフェニルキャップビチオフェンのカチオン種の振動スペクトル (早大理工¹, 京都工繊大²) 鎌田祐亮¹, 本多光太郎¹, 古川行夫¹, 堀田収²

【序】チオフェン環およびフェニレン環が一次元につながった 電子共役系材料であるチオフェン/フェニレンコオリゴマーは、多様な電子構造が容易に設計できるため有機発光ダイオードや有機トランジスタの半導体材料として期待されている。有機半導体のキャリア（電流担体）は有機電子デバイスの機能と関わっており、キャリアの構造を明らかにすることは重要である。本研究では、5, 5'-bis(4-phenyl)-2, 2'-bithiophene (BP2T：図 1) に関して、カチオン種の固体と溶液の電子吸収、赤外・ラマンスペクトルを測定することにより、カチオン種の構造について研究した。

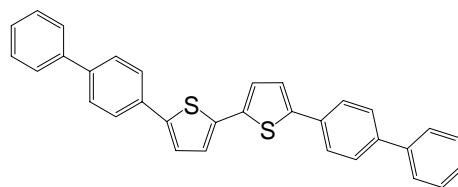


図 1 BP2T の構造式

【実験】(1) 石英セルの中に、固体のBP2Tと塩化メチレンを加えた。BP2Tは全く溶解しなかった。これにFeCl₃の塩化メチレン溶液を常温常圧下で加え酸化を行った。加えたFeCl₃溶液により酸化が進む過程を、電子吸収スペクトルを測定することにより観測した。また、同様に酸化したBP2T溶液のラマンスペクトルを、励起波長 1064 と 633 nmで測定した。(2) BaF₂板にBP2Tを真空蒸着し、これを窓板として真空セルに取り付けた。これに固体のFeCl₃を加え真空に引いた。真空度の上昇によって昇華したFeCl₃によってBP2Tの酸化を行った。酸化過程を電子吸収スペクトルにより観測した。ラマンスペクトルの測定も行った。

【結果・考察】溶液でBP2Tを酸化したときの電子吸収スペクトルを図 2 に示した。酸化が進むに従い 652 と 1106 nm に強い吸収が現れた。BP2T薄膜の吸収は 354 nmに存在するが、中性状態では塩化メチレンに全く溶けないので、中性種の減少を観測することができなかった。これまでの研究では、直鎖状 共役オリゴマーのラジカルカチオンは可視・近赤外領域に二本の強い電子吸収を、ジカチオンは一本の強い電子吸収を示すことがわかっており、このことを基にするとBP2TのFeCl₃酸化ではラジカルカチオンが生成したといえる。ビフェニルのラジカルカチオンは 380 と 680 nm に電子吸収があり¹、ビチオ

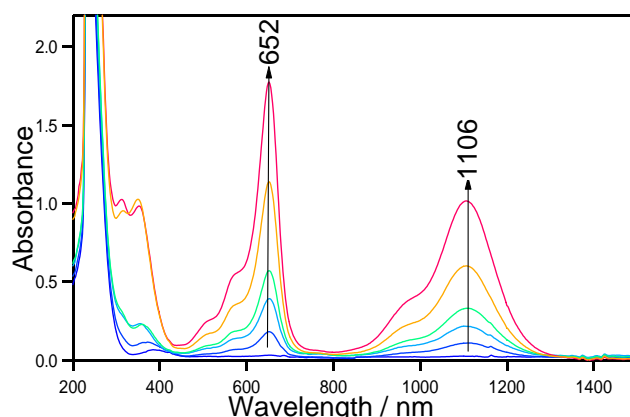


図 2 塩化メチレン中でFeCl₃酸化したBP2Tの電子吸収

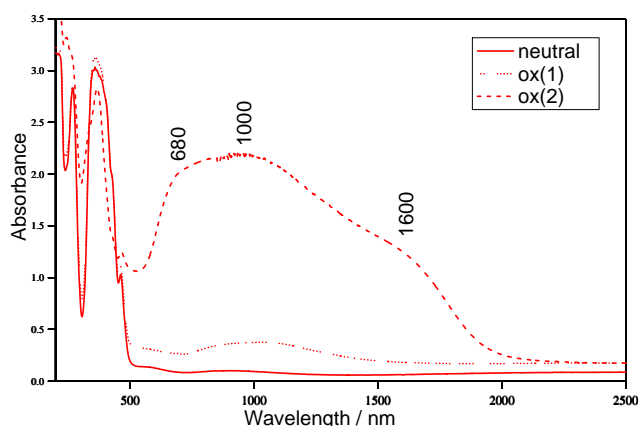


図 3 FeCl₃で酸化したBP2T 薄膜の電子吸収

フェンのラジカルカチオンは 420 と 580 nm に電子吸収がある²。BP2T のラジカルカチオンでは、これらの吸収位置と比べて、長波長側に吸収が観測されており、正電荷は分子の広い範囲に広がっていることを示唆している。

図 3 に、BP2T 薄膜の FeCl_3 酸化による電子吸収スペクトルの変化を示す。500 - 2000 nm 領域に幅広い吸収が観測され、溶液でのスペクトル変化と大きく異なっている。ゆえに固体では、BP2T とカチオン種、カチオン種同士の相互作用が強く、会合体を形成していると考えられる。

図 4 に、溶液で BP2T を酸化して生成したラジカルカチオンのラマンスペクトルを示す。励起波長は 652 と 1106 nm のバンドに近い 633 と 1064 nm を用いた。観測された二つのスペクトルは大きく異なる。1590, 1488, 1456, 1395 cm^{-1} のバンドは、633 nm 励起で相対強度が強くなっている。これは共鳴する電子状態の構造の違いを反映している。

図 5 に BP2T 薄膜を FeCl_3 酸化したときのラマンスペクトルを示す。励起波長は 1064 nm を用いた。ox (1) と ox (2) は図 3 の電子吸収スペクトルの ox(1) と ox(2) に対応している。ox(1), ox(2) のラマンスペクトルは溶液中のラジカルカチオンのスペクトルと異なっており、固体ではラジカルカチオンの会合体が形成されていると考えられる。酸化が進むと、1584, 1501 (shoulder), 1455 cm^{-1} のバンドの相対強度が強くなっている。これは少なくとも二種類の会合体が存在することを示している。

BP2T のカチオン種が固体で会合体を形成することは、他の直線状 共役オリゴマーには見られない特徴である可能性がある。

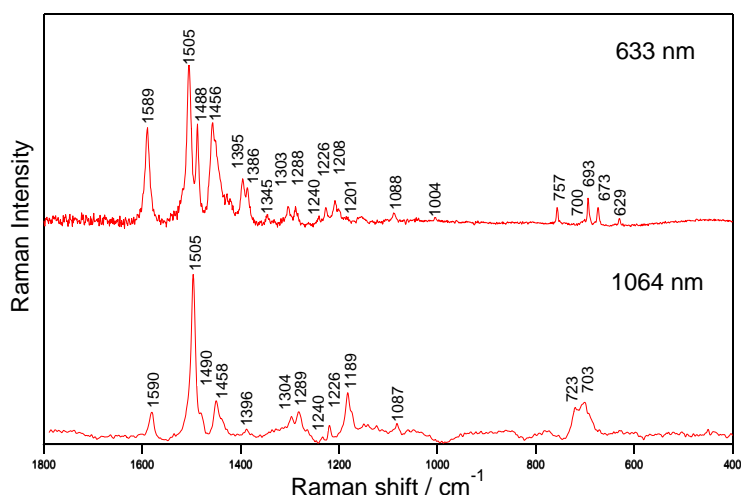


図 4 BP2T ラジカルカチオンのラマンスペクトル (塩化メチレン溶液)

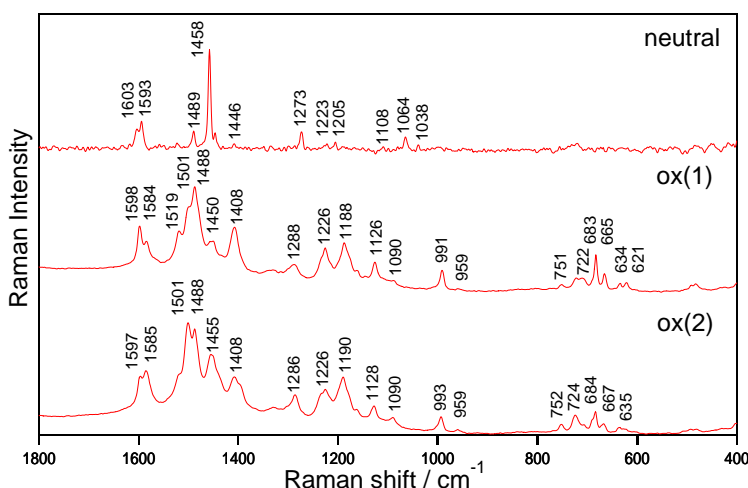


図 5 FeCl_3 で酸化した BP2T 薄膜のラマンスペクトル (1064 nm)

1. C. H. Evans and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2699 (1990).
2. R. K. Khanna, Y. M. Jiang, B. Srinivas, C. B. Smithhart, and D. L. Wertz, *Chem. Mater.* **5**, 1792 (1993).