

4D08 ドナー・アクセプター結合型両性極性分子 BMDCM の気相電子吸収スペクトル (京大化研) 平松孝章, 山本大祐, 吉田弘幸, 佐藤直樹

【序】

ドナー性をもつジチオレン骨格とアクセプター性をもつジシアノメチレン骨格を中規模な分子内電荷移動が期待できるキノイド骨格で架橋した両性極性分子 {4-[4,5-bis-(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}-malononitrile (BMDCM) をこれまでに設計・合成し、その分子特性について調べてきた。BMDCM のアセトニトリル溶液が示す電子吸収スペクトルの濃度変化は、会合平衡を仮定すると容易に解析できることから、BMDCM が溶液中で強い会合特性をもつことが示唆されている。しかし、 10^{-9} mol / cm^{-3} の低濃度でようやく観測された 450 nm 付近の吸収帯は、S/N 比も小さくて単量体に帰属するには困難があった (図 1)。今回、BMDCM 分子自体の吸収スペクトルを直接とらえるため、気相での電子吸収スペクトル測定を試み目的とするスペクトルを実際に得た。

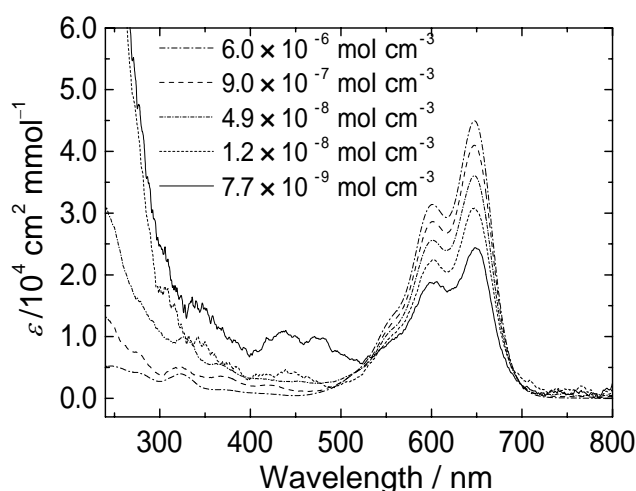


図 1. BMDCM アセトニトリル溶液の吸収スペクトルの濃度依存性

【実験】

合成した試料を、昇華精製して測定に用いた。電子吸収スペクトルは、日立製作所製 U-4000 を用いて測定波長 350 ~ 700 nm、分光部スリット幅 4.0 nm で測定した。気相測定用の石英セルと加熱炉は、U-4000 の測定室内に設置できるよう設計・作成した。石英セルは円筒形 (直径 20 mm、光路長 50 mm) で、その中央部に試料導入・真空排気・封管を行うためのパイプの枝管をグレーデッドシールで溶接した。試料を導入してから石英セルを 10^{-8} Torr まで排気して封管し、加熱炉に設置して測定を行った。加熱温度は、石英セルの中央に設置した熱電対により測定した。示差熱測定 (窒素気流下) の結果によると、BMDCM は 280 °C 付近で熱分解による発熱を示す。測定中の BMDCM 分子の熱分解を避けるため、室温から 260 °C まで昇温し、この温度での保持時間は短くして、その後は室温まで徐冷した。この昇温・冷却過程中 2 分ごとにスペクトルの測定を行った。

また、得られた気相のスペクトルの解釈に利用するため、X 線構造解析から得た分子構造についての TD-DFT (B3LYP / 6-31+G(d)) 計算を Gaussian 98 を用いて行った。

【結果】

試料の昇温・放冷過程での電子吸収スペクトルの挙動を図 2 に示す。昇温過程では、230 °C 近くから吸収が観測され始め、温度上昇に従い吸収強度が増加した。放冷過程では、温度下

降に従い吸収強度が減少し、やはり 230 nm あたりから強度が消失した。このような挙動は再び、昇温・放冷を繰り返した場合にも見られた。また、試料を詰め直しての測定でも再現性を確認した。これらのことから、500 nm 付近にピークをもつ幅の広い吸収帯は気相の BMDCM に基づくと考えられる。

一方、TD-DFT 計算結果に基づき、振動子強度に比例した面積強度を持ち半値幅を 0.3 eV に固定したガウス関数の重ね合わせであらわしたスペクトルを、BMDCM の実測スペクトルと比較した。(図3)。実測スペクトルと計算の吸収極大波長はほぼ一致しており、実測スペクトルが BMDCM 分子によることを支持している。

ただ計算では、第一励起状態の近傍には他の励起状態は存在していない。したがって最小エネルギー遷移は一通りしか考えられない。実測スペクトルが気相のスペクトルでありながら線幅が広い原因は、基底状態と励起状態の構造が大きく異なること、もしくは多数の振動構造が重畳している可能性が考えられ、それについての検討を進めている。

かくて、BMDCM の気相スペクトルは孤立分子のスペクトルと考えることができる。そこで、このスペクトルに基づいて BMDCM のアセトニトリル溶液についての吸収スペクトルの濃度依存性に関し再考察を試みた。通常濃度で見られるモル吸光係数の大きな吸収帯は、吸収極大波長が 150 nm も長波長シフトしており、溶液中の孤立分子の吸収と考えるのは困難である。(溶媒依存性はわずかながら負のソルバトクロムズを示すことから、溶媒和による安定化では説明しきれない。)低濃度で認められた 450 nm 付近の吸収帯は、今回得られたスペクトルの吸収波長に一致しており、溶液中の BMDCM 単量体に帰属できると考えられる。これは、TD-DFT の計算結果も支持している。

以上により、BMDCM は溶液中で高い会合体形成能をもち、その電子吸収スペクトルは会合による安定化のために長波長シフトしていることが、気相電子吸収スペクトルの測定結果から、再確認することができた。

現在、溶液中での会合状態の特性をより明らかにすべく検討を重ねており、当日はこの点についても議論したい。

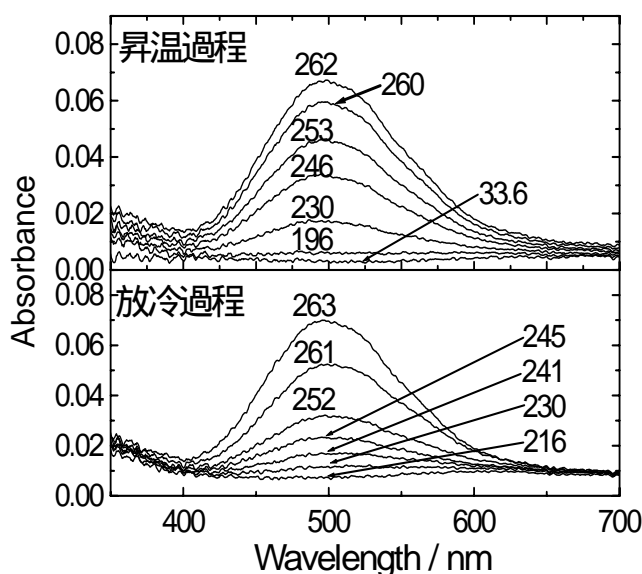


図2. BMDCM 気相電子吸収スペクトルの温度変化。測定時の温度を示してある。

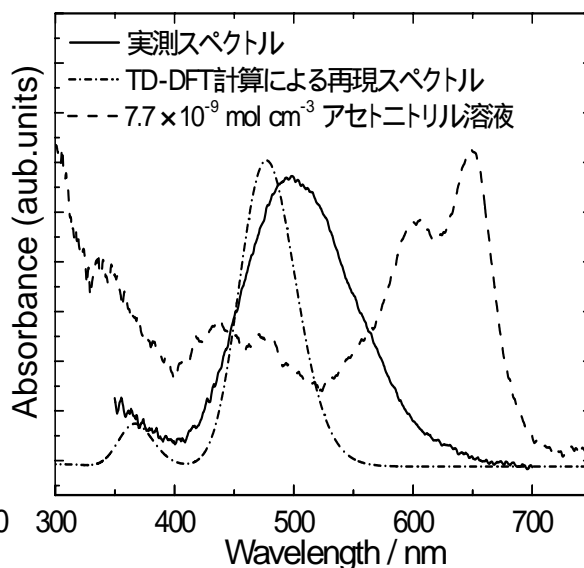


図3. 実測スペクトル(気相とアセトニトリル溶液)とTD-DFT計算スペクトルとの比較。