

液相レーザーアブレーションによるシアノポリイン分子の生成

(近畿大理工) 長谷場誉樹, 櫻原良彦, 阿弥曜平, 和田資子, 若林知成

【序】シアノポリイン分子 $H(C\equiv C)_n C\equiv N$ ($n=1-5$) は星間物質として分子雲や炭素星の周縁部に存在することが知られている[1,2]。70年代の電波観測以来、星間空間における物理的状態や化学的進化のプロブのひとつに用いられている。我々は、近年報告された液相アブレーションの手法[3]を応用してシアノポリイン分子を生成し、サイズ毎に分離精製したうえで、その電子状態を解明するための研究を開始した。

【実験】炭素粉末をアセトニトリル中に分散させ、氷冷下で攪拌しながら、ナノ秒のパルスレーザー光 (Nd:YAG 532 nm, ~ 0.2 J/pulse, 10 Hz) を表面から液体内部に向けて照射した。数時間の照射後、フィルターを通して炭素粉末を濾過し、暗褐色の溶液を得た。溶液を濃縮した後、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて化学成分の分析および分離精製を行った。図1に分析モードのクロマトグラムを示す。横軸は保持時間、縦軸は紫外吸収波長であり、等高線は吸光度を表わす。縦に並ぶスポット群は1つの化学成分に対応し、等高線の断面はUV吸収スペクトルを与える。

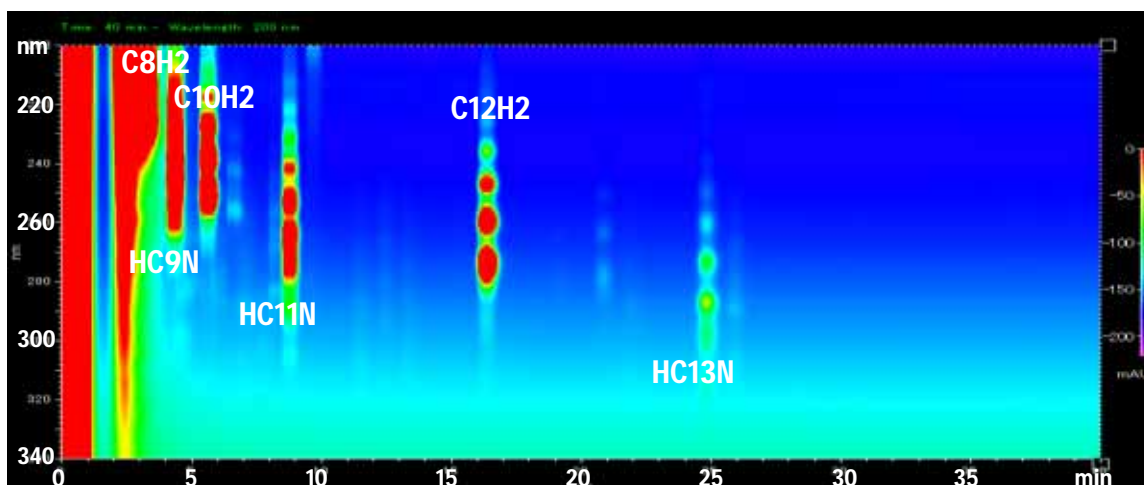


図1. アセトニトリル中の炭素粉末のアブレーションによる生成物のクロマトグラム。

我々はまず、溶媒に窒素を含まないヘキサンを用いた場合の生成物との比較から、アセトニトリルを用いたときにのみ生成する物質を、吸収スペクトルから特定した。これらは、既知の水素終端型ポリイン類 $H(C\equiv C)_n H$ ($n=4-7$) の中間の保持時間を持ち、それぞれに特徴的な吸収スペクトルを示す。図2にその代表的なものを示す。図3は比較のための $C_{2n}H_2$ の吸収スペクトルである ($^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移)。分離の際のクロマトグラムにおける保持時間の系統性、および、 π 電子系の拡がりに対応する吸収端波長の類似性から、我々はこの一連の分子をシアノポリイン類 HC_9N 、 $HC_{11}N$ 、 $HC_{13}N$ に帰属した。Cataldo は先に液相アーク放電によって同様の吸収スペクトルを示す物質を得ている[4]。

【電子吸収スペクトル】 HC_{11}N は閉殻構造の直線分子であり、基底状態は $^1\Sigma^+$ である。電子吸収スペクトルに現れる短波長側のピーク群は許容遷移 ($^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$) に対応し、その構造は電子励起状態の振動プログレッションと考えられる。振動数の大きさなどから伸縮振動モードに帰属できるが、水素終端型のポリインに比べると振動数が 1 割程度低く、また、プログレッションがより高い振動励起状態まで尾を引いているのが特徴である。励起状態と基底状態のポテンシャルの違いが大きいことを示唆する。

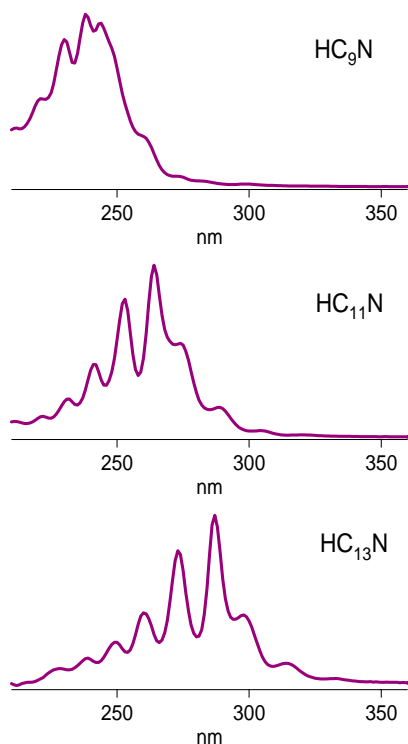


図 2 . シアノポリインの紫外吸収スペクトル .

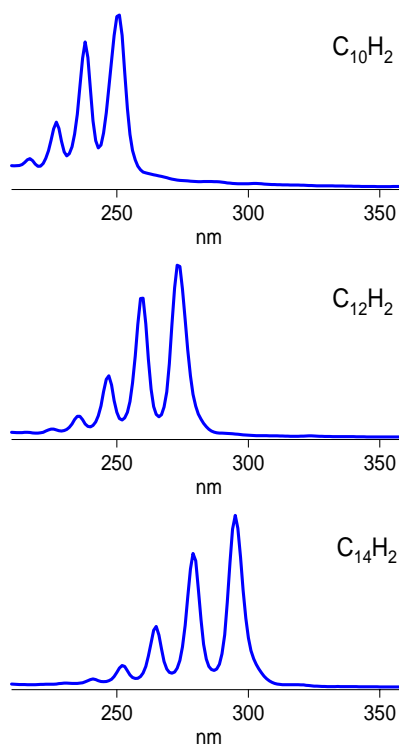


図 3 . ポリインの紫外吸収スペクトル .

図 2 では、吸収極大より長波長側に別のプログレッションがみられるが、 HC_{11}N の場合、そのオリジンは 330 nm より長波長にあるとみられる。長波長側のバンドほど吸収強度が弱くなることから、禁制遷移 ($^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$ 、または、 $^1\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$) であることが示唆される。水素終端型のポリインでも禁制遷移が観測されるが、吸収および発光のいずれにおいてもその強度は非常に弱い[5]。直線分子の場合、禁制遷移は変角振動の励起を伴って振電許容となるが、シアノポリイン分子の場合には、変角振動が励起された場合の遷移モーメントの増大がより顕著であることなどが考えられる。

- [1] H.W. Kroto, C. Kirby, D.R.M. Walton, L.W. Avery, N.W. Broten, J.M. Macleod, T. Oka, *Astrophys. J.* 219 (1978) L133.
- [2] M.B. Bell, P.A. Feldman, S. Kwok, H.E. Matthews, *Nature* 295 (1982) 389.
- [3] M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S.-H. Yoon, Y. Korai, T. Tsujimoto, K. Kubo, A. Mori, I. Mochida, *Chem. Phys. Lett.* 355 (2002) 101.
- [4] F. Cataldo, “Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications”, CRC press, (2006) 323.
- [5] 第 1 回分子科学討論会 (本討論会) 3P039.