

## ポリイン・ヨウ素混合溶液における禁制吸収帯の強度増強効果

(近畿大理工<sup>1</sup>, 城西大理工<sup>2</sup>) ○和田 資子<sup>1</sup>, 若林 知成<sup>1</sup>, 長田 良一<sup>2</sup>, 加藤 立久<sup>2</sup>

【序】ポリイン分子  $H(C\equiv C)_nH$  ( $n \geq 2$ ) は、sp 混成炭素鎖の末端を水素で終端した直線炭化水素分子であり、二重縮退した円筒対称の  $\pi$  電子系を持つ。この分子は、紫外部 (200~340 nm) に許容遷移に由来する強い吸収を、近紫外から可視領域 (300~480 nm) にかけて、禁制遷移に由来する弱い吸収帯をもつことが知られている[1-4]。これらの吸収帯は、炭素鎖の伸長とともに長波長側へと系統的に現れる。溶液中では過去に  $n=5$  までの分子についての禁制帯の吸収スペクトルについて報告がある[1]。最近われわれは、 $n=5\sim 8$  の分子について禁制遷移による吸収帯を確認、または、新たに測定するとともに、紫外部にある許容遷移に由来する吸収帯を光励起することによって、可視領域に新たな発光帯が出現することを見出し、発光スペクトルにみられる振動構造の特徴と吸収波長の分子サイズ依存性から、これを禁制遷移における振電許容なバンドに帰属した[4]。

本研究では、ポリイン分子  $C_{12}H_2$  および  $C_{14}H_2$  にヨウ素を添加することによって、ポリイン分子の許容吸収帯が消失し、新たな吸収帯が出現すること、及び禁制吸収帯の強度が増加することを見出したので報告する。

【実験】①ポリイン分子の生成：炭素粉末をヘキサンに分散させ、ナノ秒のパルスレーザー光 (Nd:YAG 532 nm, ~0.2

J/pulse, 10 Hz) を数時間照射した。吸引濾過により未反応の粒子を取り除き、黄色い溶液を得た。濃縮後、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いてポリイン分子  $H(C\equiv C)_nH$  ( $n=4\sim 8$ ) をサイズ毎に分離・精製した。

②ヨウ素添加の実験：ヨウ素のヘキサン溶液 ( $1.42 \times 10^{-3}$  mol/l) を調整するとともに、約 1/10 の濃度の  $C_{12}H_2$  ヘキサン溶液 ( $\sim 1.5 \times 10^{-4}$  mol/l [5]) を調整した。 $C_{12}H_2$  溶液 3.5 ml に、ヨウ素溶液 10 ml を混合し (約 27 倍等量)、ヨウ素添加の前後における紫外可視吸収スペクトルを

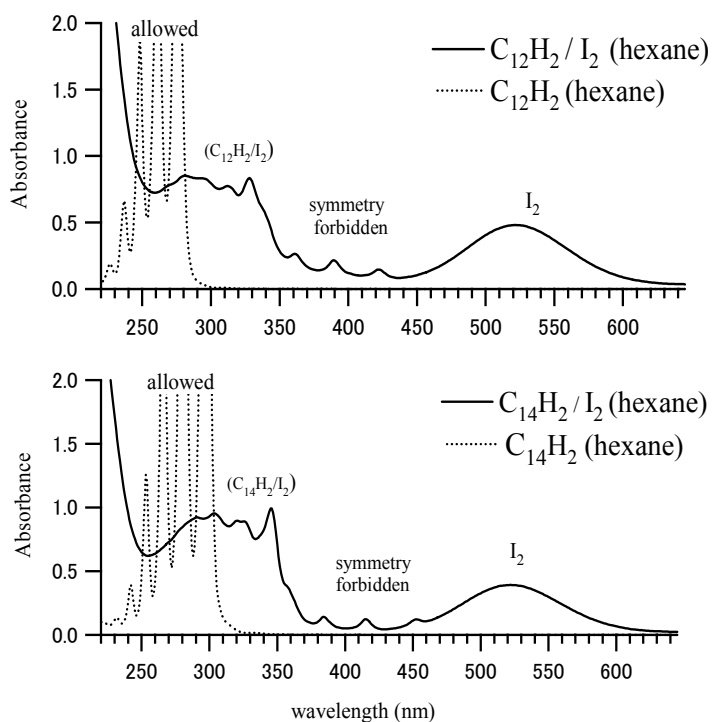


図 1.  $C_{12}H_2$  及び  $C_{14}H_2$  ヘキサン溶液のヨウ素添加前後の紫外可視吸収スペクトルの変化

測定した。 $C_{14}H_2$ についても同様の実験を行った。

【結果と考察】図1は $C_{12}H_2$ 及び $C_{14}H_2$ へキサン溶液のヨウ素添加前後の紫外可視吸収スペクトルである。両者とも、ヨウ素添加後には520 nm付近にヨウ素の吸収が見られる。ヨウ素添加前に見られたポリイン分子の櫛型の許容帯が、添加後には消失し、250~350 nmに新たな吸収帯が出現した。

図2はヨウ素添加後に現れる吸収帯を $C_{12}H_2$ 及び $C_{14}H_2$ とで比較したものである。ポリイン分子の炭素鎖の伸長にともなう長波長シフトが見られることからこの新たな吸収帯は、ポリイン分子由来であると考えられる。

図3は禁制帯の吸収スペクトルを拡大したものである。ヨウ素添加前のスペクトルは、縦軸を35倍に拡大して重ねてある。ヨウ素添加によって、振電バンドの強度が一桁以上増加していること、及び、わずかにレッドシフトが見られることがわかる。しかし、3つのバンドの振動数間隔及び相対強度に大きな変化はないため、ポリイン分子の結合は保存されていることが示唆される。

以上のことから、ポリイン分子はヨウ素添加によって電子状態が響を受けるが、その骨格は維持されていると考えられる。

【参考文献】

1. E. Kloster-Jensen, H.-J. Haank, H. Christen, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 1731.
2. H.-J. Haank, M. Jungen, *Chem. Phys. Lett.* **61** (1979) 319.
3. H. Ding, T.W. Schmidt, T. Pino, F. Güthe, J.P. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2001) 4772.
4. T. Wakabayashi, H. Nagayama, K. Daigoku, Y. Kiyooka, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* **446** (2007) 65.
5. R. Eastmond, T.R. Johnson, D.R.M. Walton, *Tetrahedron* **28** (1972) 4601.

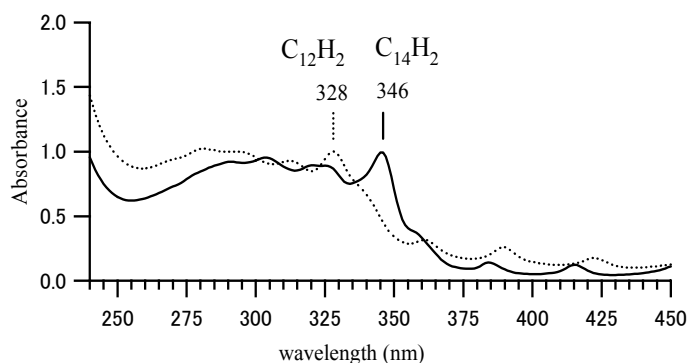


図2. ヨウ素添加により出現する紫外吸収帯

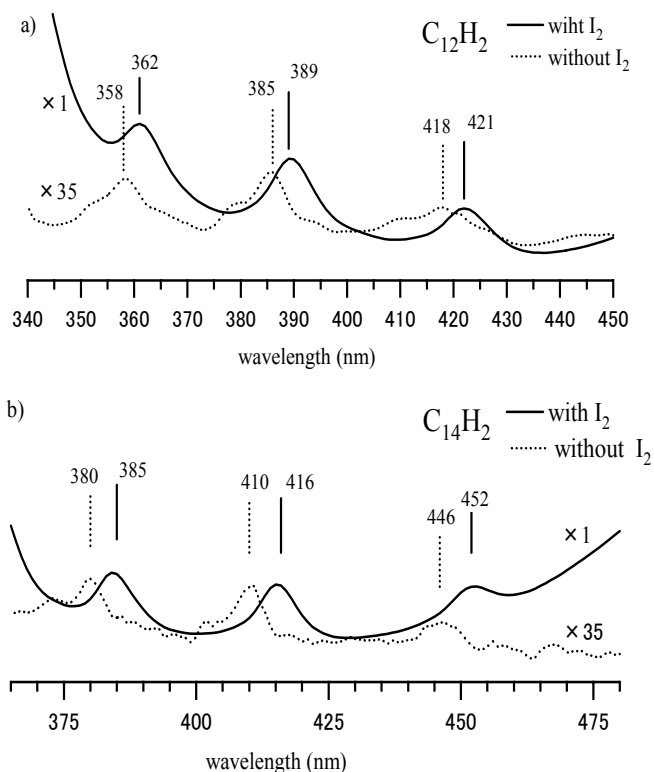


図3. 禁制遷移のヨウ素添加前後の比較。

a)  $C_{12}H_2/I_2$  (—),  $C_{12}H_2$  (⋯), b)  $C_{14}H_2/I_2$  (—),  $C_{14}H_2$  (⋯). (点線は縦軸を35倍に拡大.)