

(近畿大・理工)○若林 知成, 才川 真央, 手柴 雅臣, 和田 資子

【はじめに】sp 混成炭素で構成される直線炭素鎖分子は宇宙空間に存在し、レーザー蒸発によってグラファイトから生成する炭素蒸気中にも存在することが知られている。緩衝ガスにアセトニトリル等の有機分子を混合した場合には、水素原子で終端されたポリイン分子 HC_{2n}H やシアノポリイン分子 HC_{2n+1}N が生成することが報告されている。図 1 はレーザー蒸発によって生成する分子を光イオン化して得られた質量スペクトルであるが、 HC_8H , HC_{10}H , HC_7N , HC_9N などが安定に生成することがわかる[J.R. Heath ら, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 359 (1987)]。その後、液相中におけるレーザーアブレーション法の発展を経て[2]、現在、これらの直線炭素鎖分子を実験室で容易に手にすることができるようになった。図 2 は我々の研究室で生成したポリイン類の溶液中における電子吸収スペクトルである。

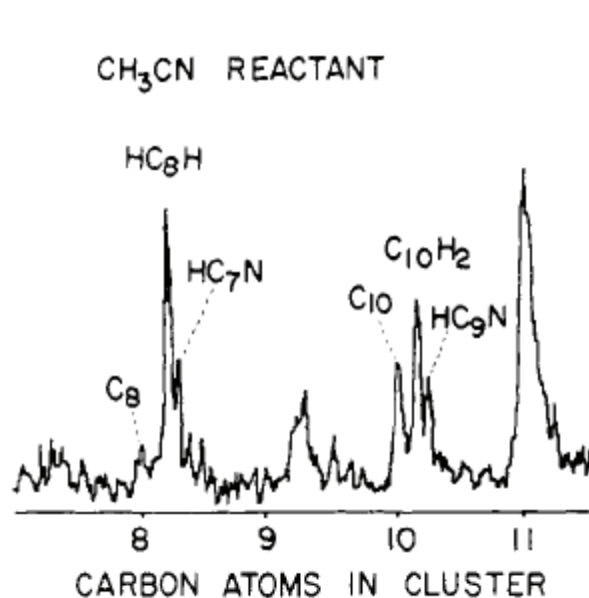


図 1. グラファイトのレーザー蒸発で生成する炭素クラスターと関連分子の光イオン化質量スペクトル[J.R. Heath *et. al*, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 359 (1987)].

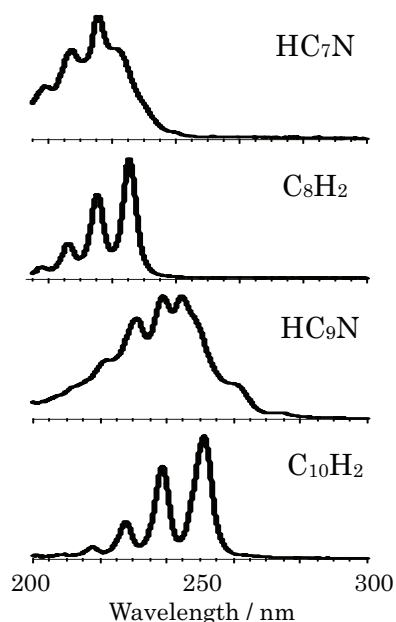


図 2. ポリインおよびシアノポリインの紫外吸収スペクトル. 液相レーザーアブレーションにより生成した.

【目的と方法】グラファイトから発生する炭素クラスター C_m がアセトニトリル分子 CH_3CN から H や CN を得て生成すると考えられている[1]。しかし質量分析の情報では末端の N が CN ラジカルで入ったのか、N 原子で入ったのか等々、分子がどのような構成要素から成長したかまでは判別できない。そこで我々はポリイン類が成長する際のビルディングブロックを明らかにし、炭素鎖分子の成長機構の解明に迫る目的で、 ^{13}C 炭素同位体粉末を用いた液相レーザーアブレーション実験およびその生成物分析を開始した[3]。

具体的には、ポリイン混合物の溶液から分子をそれぞれ分離・精製し、NMR スペクトルを測定する。その際、同位体濃縮した炭素粉末と天然存在比の溶媒との組合せを用いること

により、生成した分子に含まれる同位体の混合効果を調べる。NMR 実験では生成する複数の同位体異性体 (isotopomer) の存在比を解析することによってプロトン ^1H および ^{13}C 炭素同位体の配列情報を直接的に引出すことが可能なため、炭素鎖の構成に特徴的なクラスターユニットが明らかになる可能性がある。

【結果と展望】図 3 に 1 例として HC_9N のシアノ基の炭素の NMR 信号の解析を示す。CN の炭素が ^{13}C の場合、それに直接結合した炭素が ^{13}C か ^{12}C かによって分裂するかしないかに分かれる (スピンスピン結合)。それに隣接する炭素が ^{13}C の場合は、小さく分裂する。このようにして、注目する ^{13}C から 3 番目の炭素までの同位体配列を区別することができる。

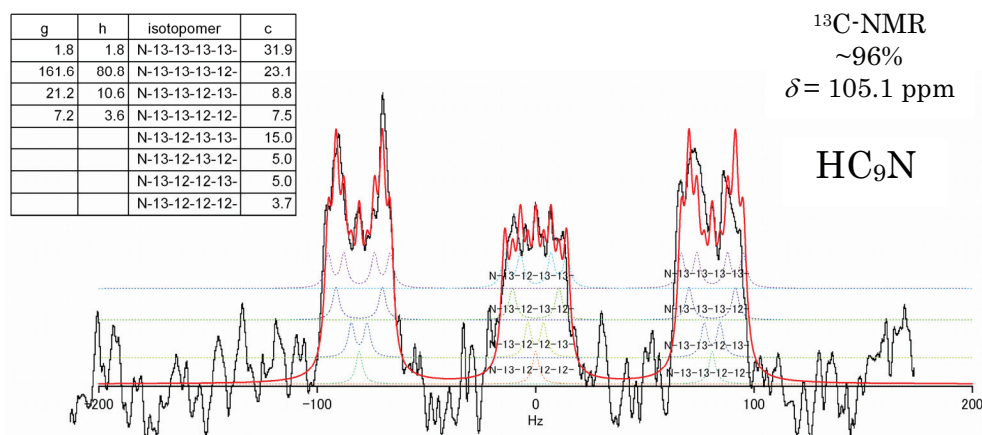


図 3. ^{13}C ~96%炭素粉末と天然存在比 1.01%のアセトニトリルから生成した HC_9N の ^{13}C -NMR のシアノ基の信号。赤線は表の 8 つの isotopomer の分布を仮定して得られたシミュレーション。この実測のシアノ基の信号はほぼすべてが粉末由来の ^{13}C 同位体による。

この解析から ^{13}C を 75%含む 3 種中、N-13-13-13-12-が他より顕著であることが示唆される。現在、スペクトルの S/N 比を改善するなどして更なる検証を進めている。これまでの実験で粉末の炭素と溶媒の炭素が混合することがわかっており、長時間のアブレーションでは炭素粉末の同位体濃度にエージングを確認している。これにより同位体分布のランダム化が進行するため、初期の生成物分布の解析が難しくなる。以上の点を踏まえ、レーザー照射時間を短くする等々の工夫をしながら、直線炭素鎖分子を構成するユニットの解明に迫る。

<参考文献>

- [1] J. R. Heath, Q. Zhang, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto, and R. E. Smalley, "The formation of long carbon chain molecules during laser vaporization of graphite", *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 359 (1987).
- [2] M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S.-H. Yoon, Y. Korai, T. Tsujimoto, K. Kubo, A. Mori, and I. Mochida, Formation of hydrogen-capped polyynes by laser ablation of graphite particles suspended in solution, *Chem. Phys. Lett.* **355**, 101 (2002).
- [3] 才川, 若林, 「液相レーザーアブレーションで生成するポリイン分子のアイソトープマー分布の解析」第 3 回分子科学討論会, 4P071 (2009).