

サイズ選別したポリイン分子の光誘起反応

(近畿大・理工) ○和田資子、若林知成

[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 π 電子系を持つ。ポリイン分子は、紫外領域 (200~340 nm) に許容遷移による強い吸収を [1]、近紫外から可視領域 (300~480 nm) にかけて禁制遷移による弱い吸収をもつことが知られている [2-5]。我々はこれまでに、ポリイン分子 ($n=5-7$) を含む溶液にヨウ素を添加することによってポリイン分子の紫外吸収帯が消失することを報告した [6,7]。本研究では、この紫外吸収帯の消失が光照射によって引き起こされる事を見出したのでこれを報告する。

[実験] ポリイン分子の生成: *n*-hexane 中でグラファイト粉末に、パルスレーザー光 (Nd:YAG 532 nm, ~ 0.42 J/pulse, 10 Hz) を照射し、得られた溶液からポリイン分子 $H(C\equiv C)_nH$ ($n=4-8$) をサイズ毎に分離した。ヨウ素添加実験: $C_{12}H_2$ の hexane 溶液に 4-80 倍等量のヨウ素を添加し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。紫外吸収強度の減少に対する室内光の影響: $C_{10}H_2$ の hexane 溶液に 3 倍等量の I_2 を添加し、光照射と遮光を 10 分ずつ交互に行い、紫外可視吸収スペクトルを測定した。次に、ロングパスフィルターを用いて照射する光の波長を選択し、反応がどの波長で進行するかを検証した。連続変化法による反応当量の決定: 同濃度の $C_{10}H_2$ および I_2 の hexane 溶液を調整した。 $C_{10}H_2$ と I_2 の hexane 溶液を体積比 9 対 1 で混合し、調整した溶液に蛍光灯の光を 10 分間照射し、吸収スペクトル測定を行った。この操作をポリインの紫外部の吸収がなくなるまで繰り返し行った。 $C_{10}H_2 : I_2$ の混合比 8.5:1.5、7.5:2.5、7:3、5:5、3:7、1:9 についても同様の実験を行った。得られたスペクトルの解析から $C_{10}H_2$ と I_2 の反応当量を求めた。

[結果と考察] 図 1 はポリイン溶液に対する I_2 添加量を変化させた試料の吸収スペクトルを重ねたものである。ヨウ素添加量の増加に伴い、ポリイン分子の紫外吸収強度が減少していることが分かる。平衡反応式を $C_{12}H_2 + n(I_2) \rightleftharpoons C_{12}H_2(I_2)_n$ と仮定し、紫外吸収強度の減少量のヨウ素添加量依存性を解析することによって $n=3$ と決定した。この結果は、1 分子のポリインに 3 分子のヨウ素が反応すると紫外吸収帯が消失することを意味する。

図 2 に、 $C_{10}H_2/I_2$ 溶液に光照射と遮光を交互に行った際の、 $C_{10}H_2$ の紫外吸収強度 (252 nm) の時間変化を示した。●は光照射、○は遮光条件での吸光度を示す。図 2 より、光を照射した時のみ紫外吸収強度が減少することが分かる。

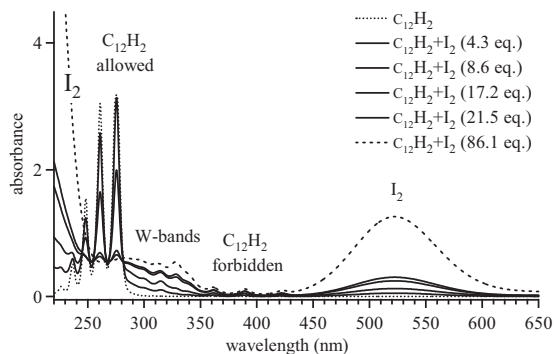


図 1. ポリイン/ヨウ素混合溶液の紫外可視吸収スペクトル変化の I_2 添加量依存性.

図3に $C_{10}H_2/I_2$ 溶液に波長選択的に光を照射した際の $C_{10}H_2$ の紫外吸収強度 (252 nm) の時間変化を示した。蛍光灯の光のほぼ全ての波長においてポリイン分子の吸光度の減少が見られる。ヨウ素分子の吸収帯 (440-640 nm, 図1)と蛍光灯の波長領域が重なっていることから、ヨウ素分子が光を吸収しポリイン分子と反応すると考えられる。

連続変化法によるポリイン分子とヨウ素分子の反応当量の決定のため図4を作成した。 $C_{10}H_2 : I_2$ が 1 : 3 で反応する場合に期待される極値 (0.25) よりポリインが多く減少していることが分かる (0.7-0.8)。(この反応の安定な生成物は $C_{10}H_2(I_2)_3$ ではないことを示している。) 吸光度の減少分の極値におけるモル分率から、1分子のポリインに対するヨウ素分子の反応量 n を式[モル分率 = $1/(1+n)$]より $n=1/3-1/6$ と求めた。

この結果から、 $C_{10}H_2 + 3I_2 \rightarrow X + R + 2I_2$ (X : 安定化合物、R : 高反応性ラジカル) のように、一度 $C_{10}H_2$ と反応した I_2 が再び反応系に戻るといった反応機構が考えられる。しかし、図4から、反応終了後に $C_{10}H_2$ が残ることが分かるため I_2 が反応系に戻るといったサイクルは有限であること、よって安定生成物 X にヨウ素が含まれていることが分かる。また $n=1/3-1/6$ という値からヨウ素1分子が消費されるまでに費やされるポリイン分子は3-6回であることが分かる。

【謝辞】 本研究を進めるにあたり、城西大学の加藤立久先生に大変お世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

【参考文献】

1. R. Eastmond, T.R. Johnson, D.R.M. Walton, *Tetrahedron* 28 (1972) 4601.
2. E. Kloster-Jensen, H.-J. Haink, H. Christen, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1731.
3. H.-J. Haink, M. Jungen, *Chem. Phys. Lett.* 61 (1979) 319.
4. H. Ding, T.W. Schmidt, T. Pino, F. Güthe, J.P. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2001) 4772.
5. T. Wakabayashi, H. Nagayama, K. Daigoku, Y. Kiyooka, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* 446 (2007) 65.
6. Y.Wada, T.Wakabayashi, R.Osada, T.Kato, 第36回フラーレン・ナノチューブシンポジウム.
7. Y.Wada, T.Wakabayashi, R.Osada, T.Kato, 第25回化学反応討論会.

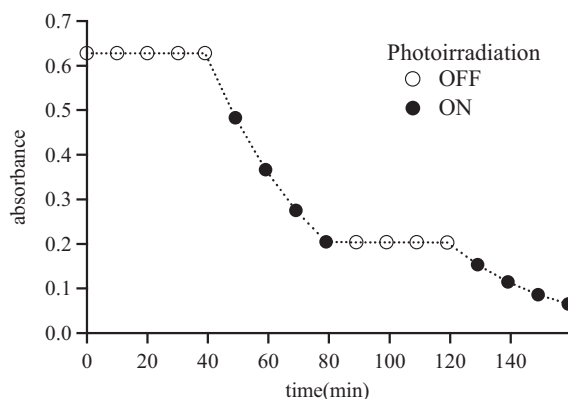


図2. ポリイン分子の吸光度の減少 (252 nm). 光照射 (●)、遮光 (○)

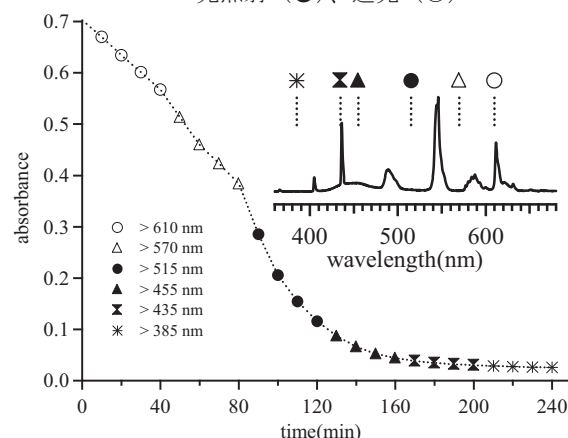


図3. 波長選択した光照射によるポリイン分子の吸光度の減少 (252 nm). 挿入図は蛍光灯の光強度の波長分布.

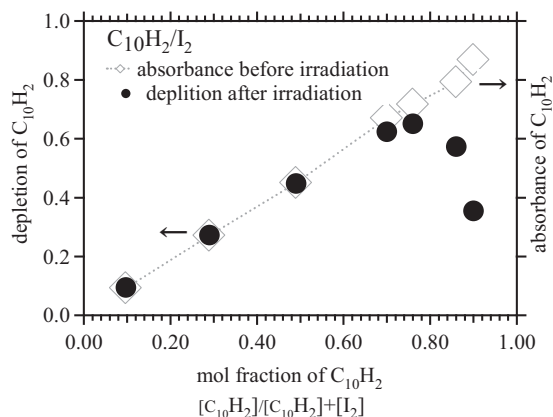


図4. 光照射によって減少した $C_{10}H_2$ の吸光度 (252 nm). ●光照射によって減少した吸光度、○光照射前の吸光度.