

(近畿大・理工)○才川 真央, 若林 知成

【はじめに】有機溶媒中でグラファイト粒子のレーザーアブレーションを行うと種々のサイズのポリイン分子が生成することが報告された[1]。直線構造をもつ炭素鎖分子の生成はグラファイトの熱分解に特徴的な現象であり、ポリイン分子の生成は炭素鎖分子がその末端を溶媒分子から得た水素等によって安定化される機構で説明される。一方、炭素鎖そのものの生成機構については、原子状の炭素からの成長、小サイズクラスターからの成長、微粒子からの直接解離などいくつかの可能性が考えられる。本研究では、液相レーザーアブレーションで生成するポリインおよびシアノポリイン分子について、そのビルディングブロックを明らかにする目的で、炭素同位体粉末を用いたポリイン類の生成およびその同位体異性体 (isotopomer) の生成量の解析を行っている。

【同位体粉末を用いたポリイン類の生成】ポリイン分子を構成する炭素原子が微粒子と溶媒分子のどちらに由来するかを区別することが、炭素鎖の生成機構を探るうえで大きなヒントとなる。とりわけシアノポリイン分子の生成過程においてシアノ基(-C≡N)の炭素が溶媒由来か微粒子由来かを識別することはその典型例となる。そこで、微粒子に炭素同位体粉末( $^{13}\text{C} \sim 96\%$ )を、溶媒として天然存在比の同位体( $^{13}\text{C} = 1.01\%$ )を含むアセトニトリルを用いてポリイン類を生成し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によるサイズ分離を行った。今回の発表では  $\text{HC}_7\text{N}$  を例に、 $^1\text{H}$ -および  $^{13}\text{C}$ -NMR による分析結果を述べる。

【 $\text{HC}_7\text{N}$  のアイソトポマー解析】図 1 はレーザー強度  $0.4 \text{ J/pulse}$  ( $10 \text{ Hz}$ ,  $532 \text{ nm}$ )、照射時間  $50$  分で作製した試料から得たシアノポリイン  $\text{HC}_7\text{N}$  のプロトン NMR である。比較のため濃度の異なる同位体粉末( $^{13}\text{C} \sim 10\%$ )を用いて得た  $\text{HC}_7\text{N}$  のスペクトルも示す。もともと

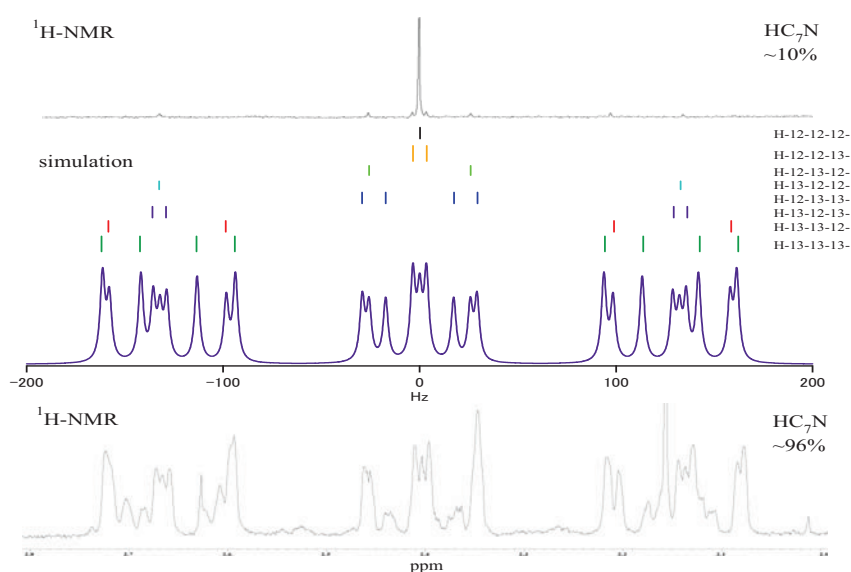


図 1. 炭素  $^{13}\text{C}$  同位体濃縮したシアノポリイン  $\text{HC}_7\text{N}$  のプロトン NMR.

は1本のピークが $^{13}\text{C}$ とのスピンスピン相互作用  $J_{\text{CH}}$  で複雑に分裂していることがわかる。大まかにはプロトンから3番目までの $^{13}\text{C}$ による  $J_{\text{CH}}$  (264, 51, 7 Hz)で説明できるが、2個以上の $^{13}\text{C}$ が隣接する場合は付加的なシフトがみられ、非対称な分裂パターンを示す。ピーク強度から、残りの4つの炭素の並びを平均化した場合の8種類のアイソトポマーについて存在比を見積ることができる。

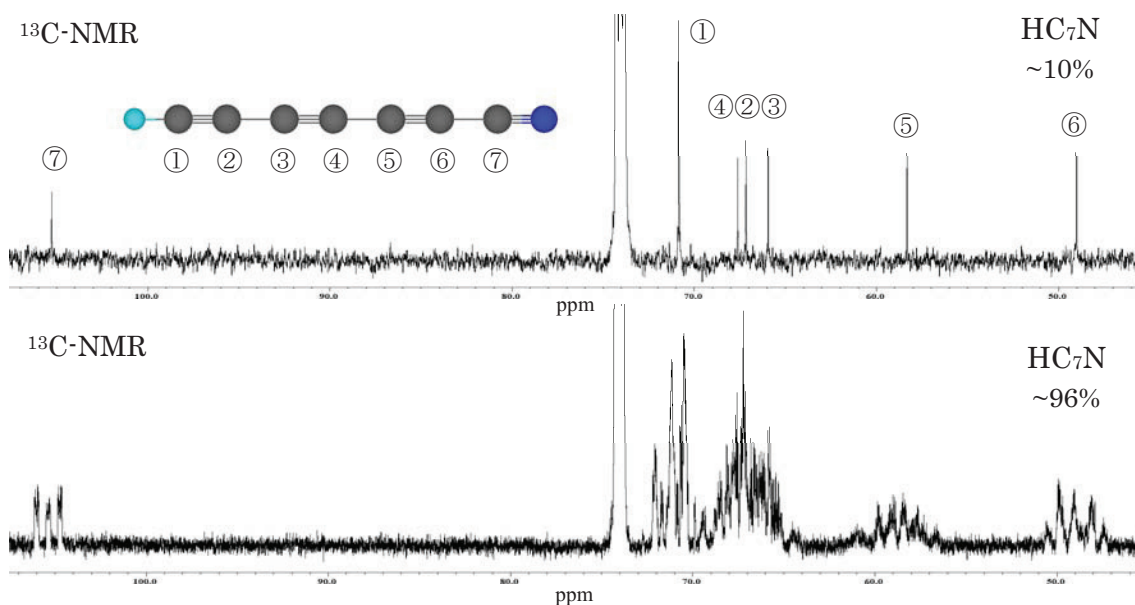


図2. 炭素 $^{13}\text{C}$ 同位体濃縮したシアノポリイン $\text{HC}_7\text{N}$ の $^{13}\text{C}$ -NMR(プロトンデカップル).

図2は図1と同じ試料の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルである。7本のピークが明確に見られる $\sim 10\%$ の粉末から作製した試料と異なり、 $\sim 96\%$ の粉末から作製した試料では隣接する $^{13}\text{C}$ によってピークが複雑に分裂していることがわかる。シアノ基の炭素が溶媒分子に由来すると仮定した場合、その強度は他の6つの炭素の強度に比べて桁違いに小さくなることが予想される。しかし実際にはシアノ基の炭素(105 ppm)のピーク強度は他に比べて同程度か半分程度である。このことはシアノ基の炭素に微粒子からの寄与があることを示している。またシアノ基の信号をN末端から4番目までの炭素の配列を考慮して解析すると炭素鎖の $^{13}\text{C}$ が70%前後に希釈されていることがわかった。このことは、ポリイン鎖を構成する炭素に溶媒からの寄与があることを示している。今後さらに内側の炭素についても解析を進めることによって、128種類のアイソトポマーの相対比を明らかにし、特定サイズのクラスターの寄与が認められるかどうか、検討していく。

〔謝辞〕炭素同位体粉末を提供していただいた W. Krätschmer 先生 (Max-Planck-Institut für Kernphysik)、NMR測定でお世話になった峯松敏江先生 (近畿大学薬学部・共同利用センター) に深く感謝いたします。

<参考文献>

- [1] 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).
- [2] 長谷場, 檜原, 阿弥, 和田, 若林, 「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」第1回分子科学討論会, 3P038 (2007).