

2P029

## 溶液中のヨウ素分子種の共鳴ラマンおよびハイパーラマン分光解析

(東大院理<sup>1</sup>・NCTU 分子科学研究所<sup>2</sup>) ○本間脩,<sup>1</sup> 島田林太郎,<sup>1</sup> 瀧口宏夫<sup>1,2</sup>

### 【序】

ヨウ素は溶媒によって異なる分子・イオン種として溶解する。溶媒中の典型的なヨウ素分子・イオン種として、 $I_2$ と $I_3^-$ があげられる。これらのヨウ素分子・イオン種はいずれも単純な構造をもつため、溶媒の微小環境をプローブする分子としてラマン分光や赤外吸収分光などの振動分光による研究がなされてきた。ハイパーラマン分光法は、ラマン分光法や赤外吸収分光法とは異なる選択率をもち、分子に関するさらなる情報を得ることができる。また、低振動領域の測定を容易におこなうことができるため、低振動数領域に振動モードを持つヨウ素分子種を調べるのに有効な手法である。本研究では共鳴ラマン分光に加えて、ハイパーラマン分光を用いて溶媒中のヨウ素分子・イオン種の振動分光解析をおこなった。

### 【結果・考察】

ヨウ素をメタノール、ヨウ化カリウムメタノール溶液 (KI/MeOH)、ヘプタン中に溶解させたときの紫外可視吸収スペクトルを図1に示す。メタノール中にヨウ素を溶解させると、一部は $I_2$ として溶解し450 nmに吸収帯を示し、一部は $I_3^-$ として溶解し、290 nmと360 nmに吸収帯を示す。KI/MeOH 中では $I_2$ は $I^-$ と結合し、 $I_3^-$ に変化する。ヘプタン中ではヨウ素は $I_2$ として溶解し、520 nmに吸収帯を与える。

ヨウ素をメタノール中に溶解させたときの514, 300 nm 励起で測定した共鳴ラマン (RR) スペクトルと800 nm 励起で測定した共鳴ハイパーラマン (RHR) スペクトルを図2に示す。

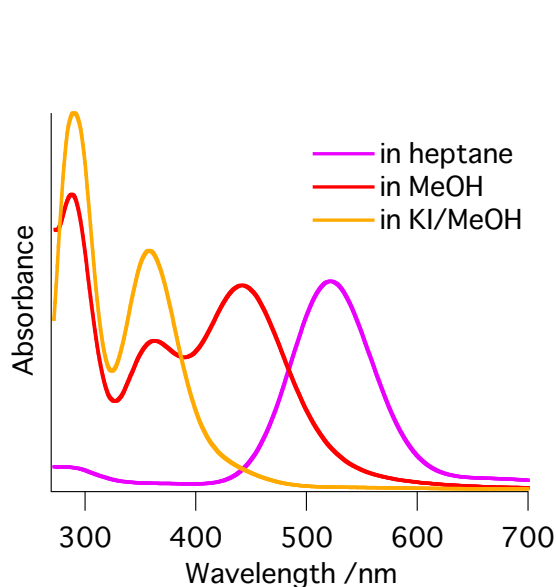


図1. ヨウ素の紫外可視吸収スペクトル

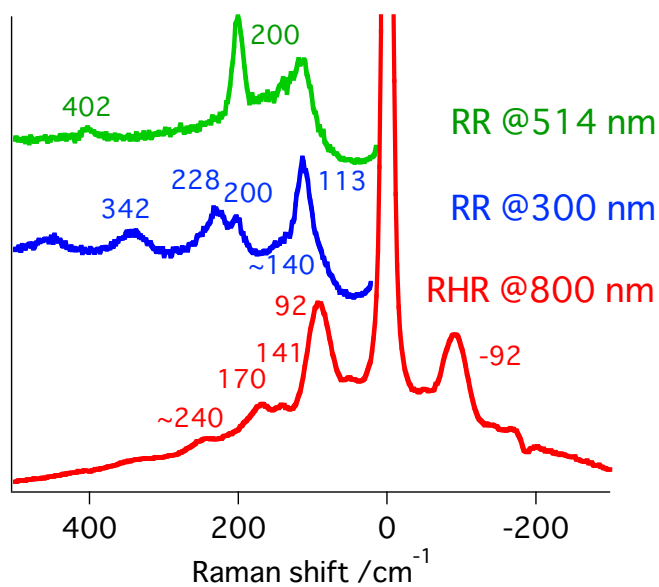


図2. メタノール中のヨウ素の514, 300 nm 励起共鳴ラマンスペクトルと、800 nm 励起共鳴ハイパーラマンスペクトル

514 nm 励起で RR スペクトルを測定した場合、 $I_2$  の伸縮振動のラマンバンドが  $200\text{ cm}^{-1}$  に観測される<sup>1</sup>。300 nm 励起の RR スペクトルにおいても、 $I_2$  の伸縮振動のラマンバンドが  $200\text{ cm}^{-1}$  に現れるが、さらに  $I_3^-$  の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動のラマンバンドもそれぞれ  $113$  と  $140\text{ cm}^{-1}$  に観測される<sup>2</sup>。一方で 800 nm 励起で RHR スペクトルを測定した場合、514, 300 nm 励起での RR スペクトルのいずれとも大きく異なるスペクトルが得られた。 $92\text{ cm}^{-1}$  と  $170\text{ cm}^{-1}$  に、 $I_2$  や  $I_3^-$  には帰属されないハイパーラマンバンドが観測された。

これらのバンドを帰属するために、ヨウ素を KI/MeOH およびヘプタンに溶解させ、800 nm で励起して RHR スペクトルを測定し、メタノール中でのスペクトルと比較した(図3)。溶媒として KI/MeOH を用い、全てのヨウ素を  $I_3^-$  として溶解させて RHR スペクトルを測定すると、メタノール中で  $92\text{ cm}^{-1}$  に現れたバンドが  $103\text{ cm}^{-1}$  にシフトし、 $170\text{ cm}^{-1}$  のバンドは観測されなかった。KI/MeOH 中の RHR スペクトルは  $I_3^-$  のラマンスペクトルに相似していることから、 $103\text{ cm}^{-1}$  と  $134\text{ cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ  $I_3^-$  の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動に由来する可能性が考えられる。また  $200\text{ cm}^{-1}$  以上の領域に観測されたバンドは、これらの振動モードの倍音および結合音であると考えられる。一方でヨウ素が  $I_2$  として溶解するヘプタン中で RHR スペクトルを測定すると、 $85\text{ cm}^{-1}$  と  $176\text{ cm}^{-1}$  にハイパーラマンバンドが観測された。 $I_2$  はハイパーラマン不活性であるため、これらのバンドは単純な  $I_2$  には帰属され得ない。したがって、これらのバンドの帰属としては、特殊な  $I_2$  の溶存状態や、 $I_2$  や  $I_3^-$  以外のヨウ素分子種の存在、分子間の強い相互作用などの可能性が考えられる。

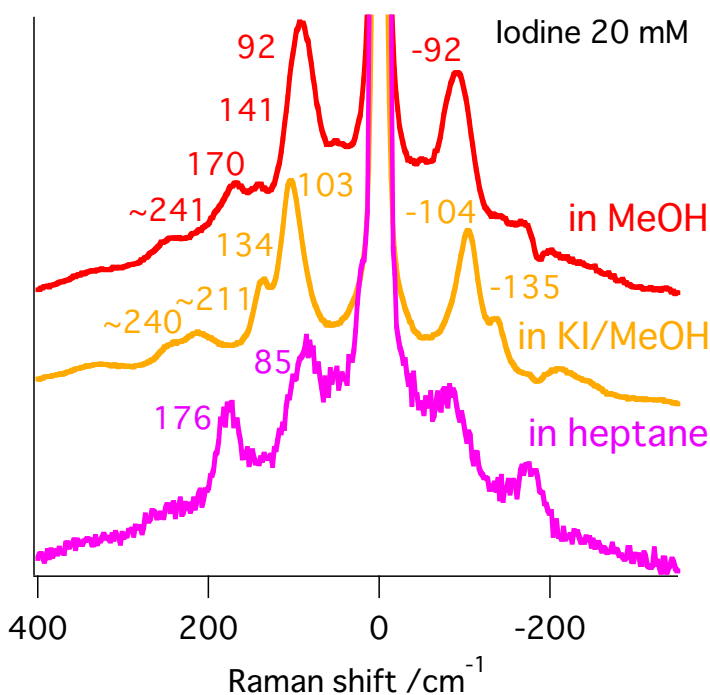


図3. メタノール、KI/MeOH、ヘプタン中のヨウ素の800 nm 励起共鳴ハイパーラマンスペクトル

#### 【参照】

1. W. Kiefer and H.J. Bernstein, *J. Raman Spectrosc.* **1**, 417 (1973).
2. W. Kiefer and H.J. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.* **16**, 5 (1972).