

## ポリイン-ヨウ素錯体の光誘起反応

(近畿大院・理<sup>1</sup>, 京大・高等教育研究開発推進機構<sup>2</sup>)

○和田 資子<sup>1</sup>, 若林 知成<sup>1</sup>, 加藤 立久<sup>2</sup>

【はじめに】ポリイン分子  $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$  ( $n\geq 2$ )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。ポリイン分子は、紫外部に許容遷移に由来する強い吸収を、近紫外から可視領域にかけて禁制遷移に由来する弱い吸収を持つ事が知られている[1]。図1にポリイン分子の吸収スペクトルを示す。短波長側の吸収帯はポリイン分子の許容遷移に由来する吸収帯、長波長側の吸収帯は禁制遷移に由来する吸収帯である。ポリイン分子の吸収帯は、炭素鎖が長くなるにつれて吸収波長が長波長側に現れることが分かる。許容遷移および禁制遷移に由来する各バンド間のエネルギー間隔は約  $2000\text{ cm}^{-1}$  であり、これはポリイン分子の炭素鎖の伸縮振動に由来する。これまでの研究で、ポリイン分子を含む溶液にヨウ素を添加し、可視光を照射することによってポリイン分子の許容遷移に由来する吸収が消失し、新たな吸収帯が出現すること、禁制遷移に由来する吸収が増加することを見出し、報告している[2]。この結果は、ポリイン分子とヨウ素分子が錯体を形成していることを示唆している。本研究では、ポリイン-ヨウ素錯体を含む溶液に可視光を照射することによってポリイン分子およびヨウ素分子の吸収がそれぞれ復活することを見出したので、これを報告する。

【実験】ポリイン分子の生成 : hexane に炭素粉末を分散させ、パルスレーザー光 (Nd:YAG 532 nm,  $\sim 0.4\text{ J/pulse}$ , 10 Hz) を照射し、得られた溶液からポリイン分子  $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$  ( $n=4-8$ ) をサイズ毎に分離した。ポリイン-ヨウ素錯体の生成 :  $\text{C}_{10}\text{H}_2$  の hexane 溶液にヨウ素分子を添加した。未反応のヨウ素分子を除去するため、亜硫酸ナトリウム水溶液を加え混合した。その後、hexane 層の吸収スペクトルを測定した。 $\text{C}_{12}\text{H}_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_2$  についても同様の実験を行った。ポリイン-ヨウ素錯体の組成の決定 :  $\text{C}_{12}\text{H}_2$  の hexane 溶液に対してヨウ素分子を 4.3-86 倍当量添加し、吸収スペクトルを測

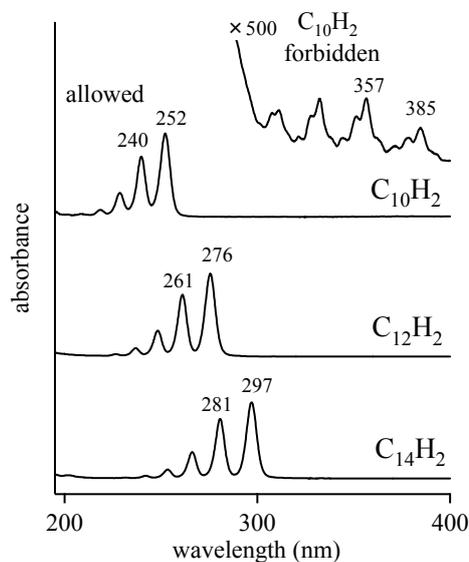


図1. ポリイン分子の吸収スペクトル (hexane 溶媒). 挿入図は  $\text{C}_{10}\text{H}_2$  の高濃度試料のものである。

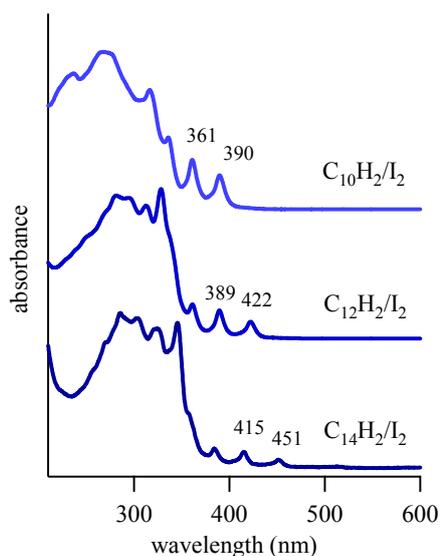


図2. ポリイン-ヨウ素錯体の吸収スペクトル(hexane 溶媒).

定した。ポリイン-ヨウ素錯体の  $^{13}\text{C}$  - NMR :  $\text{C}_{10}\text{H}_2$  に対して 3 倍当量のヨウ素分子を添加した試料の  $^{13}\text{C}$  - NMR スペクトル測定を行った。ポリイン-ヨウ素錯体に対する可視光照射 : ポリイン-ヨウ素錯体を含む hexane 溶液に対して可視光を照射し、吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】 錯体の生成 : 図 2 にポリイン/ヨウ素混合溶液に対して可視光を照射し、亜硫酸ナトリウム水溶液によって未反応のヨウ素分子を取り除いた際の hexane 層の吸収スペクトルを示す。各スペクトルの長波長側の吸収に着目すると、ポリイン分子の炭素鎖が長くなるにつれて吸収帯が長波長に現れること、各バンド間のエネルギー間隔が約  $2000\text{ cm}^{-1}$  であることが分かる。これは、ポリインがヨウ素と反応した後もその炭素骨格を保持しており、ポリインとヨウ素が錯体を生成していることを示唆している。

組成の決定 : 図 3 に  $\text{C}_{12}\text{H}_2$  に対するヨウ素添加濃度を変化させた際の吸収スペクトルを重ねたものを示す。ヨウ素添加濃度の増加と共にポリインの許容遷移に由来する吸収強度が減少していくことが分かる。ポリイン 1 分子に  $n$  個のヨウ素分子が反応する平衡反応式  $\text{C}_{12}\text{H}_2 + n\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{12}\text{H}_2(\text{I}_2)_n$  を仮定し、ポリインの許容遷移の吸収強度の減少量とヨウ素添加濃度の関係から反応当量をポリイン分子 : ヨウ素分子 = 1 : 3 であると決定した。

分子構造の推定 : 図 4 に  $\text{C}_{12}\text{H}_2$  に 3 倍当量のヨウ素を添加した試料の  $^{13}\text{C}$  - NMR スペクトルを示す。6 本のシグナルが確認できることから、錯体には 6 組の等価な炭素が存在すること分かる。この結果は、生成した錯体が少なくとも 2 回回転軸を持つことを意味する。

図 5 に  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{I}_6$  に対する可視光照射前後の吸収スペクトルを示す。光照射によって、 $240\text{ nm}$  および  $252\text{ nm}$  に吸収ピークを持つバンドが表れており、この吸収ピーク波長は  $\text{C}_{10}\text{H}_2$  と一致する。さらに、このバンドのエネルギー間隔は  $1984\text{ cm}^{-1}$  であるため、 $\text{C}_{10}\text{H}_2$  の吸収であると考えられる。また、光照射後にはヨウ素分子の吸収帯も現れていることが分かる。この結果は、光照射によってポリイン-ヨウ素錯体生成の逆反応が起こることを示しており、 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{I}_6$  は、ポリインにヨウ素が付加した構造ではないことを示唆している。

#### 【参考文献】

1. E. Kloster-Jensen et al. *Helv. Chem. Acta* 57(1974)1731.
2. Y. Wada et al. 第 3 回分子科学討論会, 4P063 (2009).

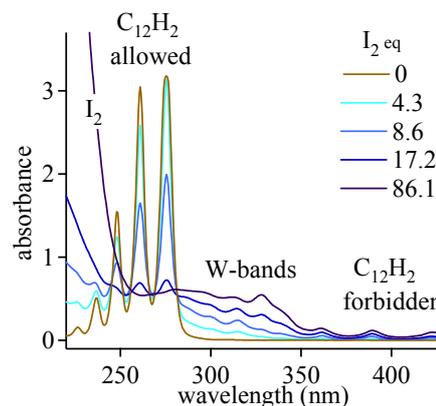


図 3. ポリインの吸収スペクトル変化のヨウ素添加濃度依存性.

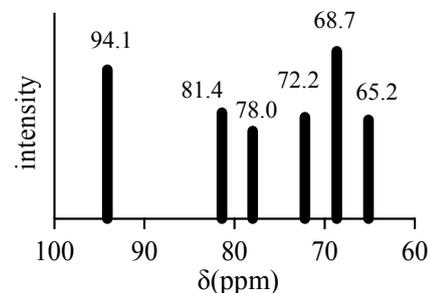


図 4.  $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{I}_6$  の  $^{13}\text{C}$  - NMR スペクトル.

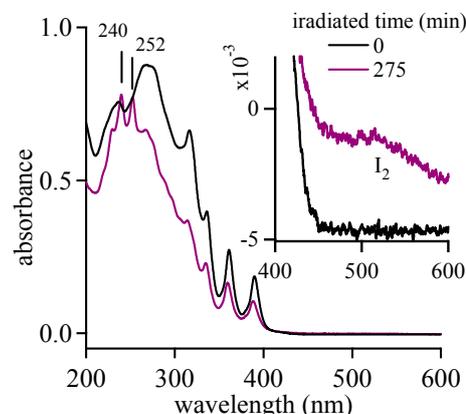


図 5.  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{I}_6$  に対する可視光照射前後の吸収スペクトル.  $\text{I}_2$  が吸収帯を持つ領域を拡大して挿入した.