

高強度フェムト秒レーザーを用いた溶液内反応による 新奇炭素クラスターの生成

(首都大院・理工¹、Waterloo大²、近畿大・理工³)

○児玉健¹、佐藤祐旭¹、城丸春夫¹、Joseph Sanderson²、藤野竜也¹、和田資子³、
若林知成³、阿知波洋次¹

【はじめに】

フェムト秒(fs)レーザーの超短パルス幅を利用した時間分解分光に加えて、高尖頭出力(高電場強度)を利用した反応の研究は広く行われるようになってきているが[1]、溶液内反応を対象としたものはまだそれほど多くはない[2]。最近、有機溶媒にfsレーザーを照射することでポリインが合成できるという報告がなされ、我々のグループでも追試に成功した(本討論会発表1P071)[3, 4, 5]。ポリインのように濃度が高くなりすぎると反応してしまい固体として取り出せないような物質も、溶液中のレーザー誘起反応を利用することで単離することができた。

通常、フラレンは、アーク放電法・レーザー蒸発法・燃焼法といった気相中での反応によって合成される。これらの方法で合成され、凝縮相において安定に単離されている空のフラレンは、五-六員環ネットワーク構造が閉じるために必要な12個の五員環が全て隣り合っていない、いわゆる、孤立五員環則(Isolated Pentagon Rule: IPR)を満たす構造を持つ。この規則を満たさないフラレン(non-IPRフラレン)の単離に成功した例は極めて少ない。

本研究では、安定な炭素クラスターであるC₇₀フラレンの溶液に高強度fsレーザーを照射することでC₂解離を誘起し、新奇炭素クラスターを生成することを目的とした。C₇₀からC₂解離によって生成するC₆₈クラスターにはIPRを満たす構造が存在せず、non-IPR構造となる。このnon-IPRフラレンを単離し、構造を同定することを目指した。

【実験方法】

fs秒レーザーには、スペクトラフィジクス社Tsunami(中心波長800nm、パルス幅100fs、繰り返し1kHz)を用いた。光路長5cm、幅1cmの石英セルにC₇₀溶液を入れ、焦点距離5cmのレンズで集光した。長さ2-3cmのファイラメント(fsレーザーの自己収束によって生成する光束)が発生した。C₇₀は高速液体クロマトグラフィーで精製を行い、質量スペクトルにおいて他のフラレンのピークが観測できない程度の純度のものを用いた。トルエンは分光分析用、四塩化炭素は特級の試薬を用いた。

【結果】

<C₇₀トルエン濃厚溶液>

C₇₀のトルエン飽和溶液にfsレーザーを照射したところ(600μJ/pulse)、すぐに黒色の沈殿が生成し始め、2時間ほど照射を続けたところ、照射を始めた頃のC₇₀由来の赤色が消え、薄い茶色の溶液部分と多量の沈殿が得られた。図1に照射後にろ過を行って得られたろ液と沈殿の質量スペク

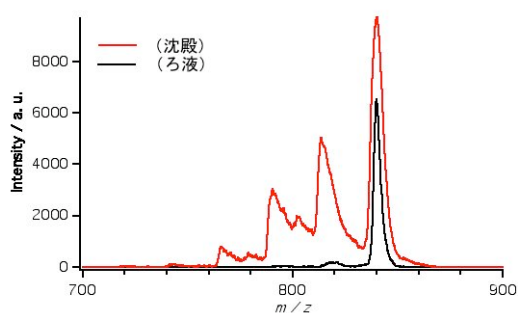


図1 C₇₀のトルエン飽和溶液へのfsレーザー照射後のろ液と沈殿の質量スペクトル

トル（負イオンモード）を示す。

ろ液の方の質量スペクトルにおいては、質量数 840 の C_{70} に対応する大きなピークに加えて、 C_{68} に由来する小さなピークが見えている。一方、沈殿の方の質量スペクトルにおいては、 C_{68} や C_{66} に対応するピークが、親分子の C_{70} のピークより少し弱い程度でハッキリと見えている。

この結果は、次のように解釈された。1) C_{70} への fs レーザー照射による C_2 解離によって生成した C_{68} は non-IPR 構造であるために不安定である。よって、溶液中ですぐに凝集してしまい沈殿を生じた。2) 一方、解離を起こしていない元の C_{70} は溶液中にとどまった。3) C_{66} や C_{64} のピークも沈殿の質量スペクトルには見られたことから、 C_2 解離は 1 段で止まらず、2 段 3 段と生じている。

< C_{70} 四塩化炭素希薄溶液>

生成した C_{68} を凝集させずに安定に取り出すための方法として、ハロゲンによる安定化を考え、溶媒をトルエンから四塩化炭素に変更した。四塩化炭素に対する C_{70} の溶解度がトルエンに比べて 1 桁程度低いいため、比較のために C_{70} の飽和四塩化炭素溶液とほぼ同じ濃度のトルエン溶液を用いて fs レーザー照射実験を行った。濃度をそろえるために C_{70} の 470 nm の吸収スペクトルの吸光度がほぼ同じになるようにトルエン溶液を薄めた。

レーザー照射後の写真を図 2 に示す。トルエン溶液においては、濃厚溶液の時と同じく沈殿が多量に生じた。写真では、沈殿が溶液中に分散している様子が分かる。一方、四塩化炭素溶液においては、黒色沈殿は目視で分かるほどには生成せず、もともとの C_{70} 由来の赤色が消えて、2 時間照射後には薄い黄色になっていることが分かる。

四塩化炭素溶液においては、 C_{68} がハロゲン付加によって安定化し、凝集が防げられるとともに、 π 共役系が壊されたために、可視部の吸収が無くなったのではないかと考えている。

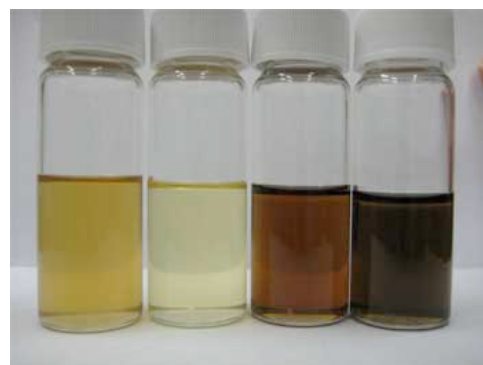


図 2 fs レーザー照射後試料の写真
左から順に四塩化炭素溶液(30 分照射、2 時間照射)、トルエン溶液 (30 分照射、2 時間照射)

【参考文献】

1. K. Yamanouchi *Science* **295** (2002) 1659-1660.
2. D. Nishida, et al. *Chem. Phys. Lett.* **465** (2008) 238-140.
3. A. Hu, et al. *Carbon* **46** (2008) 1823-1825.
4. Sato, et al. *Carbon* **48** (2010) 1673-1676.
5. A.A. Zaidi, et al. *Carbon* **48** (2010) 2517-2520.