

(近畿大院・理)○才川 真央, 若林 知成

【はじめに】ポリイン分子 $H-(C\equiv C)_n-H$ ($n=2$) は sp 混成で構成された炭素鎖の両端に水素を持つ直線分子であり、ポリイン分子鎖の片側末端にシアノ基を持つものがシアノポリイン分子 $H-(C\equiv C)_n-C\equiv N$ である。本研究では、アセトニトリル中でグラファイトパウダーのレーザーアブレーションを行い、生成したポリイン分子及びシアノポリイン分子をサイズ毎に分離した後、シクロデキストリン (CD) に包接する実験を行った。その結果シアノポリイン HC_9N を含む α -CD 結晶が得られたので報告する。

【ポリイン類の生成】アセトニトリル 0.03 L 中にグラファイトパウダー 0.016 g をスターラーで分散させながらパルスレーザー光 (Nd:YAG 532 nm, 0.4 J/Pulse, 10 Hz) を約 2 時間照射した。アブレーション後の溶液には様々なサイズのポリイン及びシアノポリインが含まれており、副生成物も混ざっている。そこで、HPLC を用いて分子サイズ毎に分離・精製を行った。得られた試料のうち、 HC_9N について α -シクロデキストリンへの包接を試みた。

【 HC_9N 水溶液】溶媒としてのアセトニトリルを水に置換することが可能かを調べた。 HC_9N 溶液 (溶媒アセトニトリル) を蒸留水と混合した後、エバポレーターを用いて濃縮し、ほぼ水溶液の状態にして UV 吸収スペクトルを測定した (Fig.1)。

HC_9N は水には 40 分の 1 程度しか残らないことがわかった。

【 α -シクロデキストリンへの包接】 HC_9N 溶液 (溶媒アセトニトリル) を α -シクロデキストリン水溶液と混合した。Figure 2 は其々の溶媒での HC_9N の UV 吸収スペクトルである。スペクトルはおおよその形を保ったまま長波長側へシフトしている。また、 α -シクロデキストリン水溶液中の HC_9N の UV 吸収スペクトルはアセトニトリル中、水中いずれの HC_9N の UV 吸収スペクトルとも重なっていない。このことから、 HC_9N が包接されている可能性が高いと考えられる。

【結晶の再溶解】 HC_9N 溶液 (溶媒アセトニトリル) を 9 倍体積のヘキサンで抽出し、溶媒を置換した。

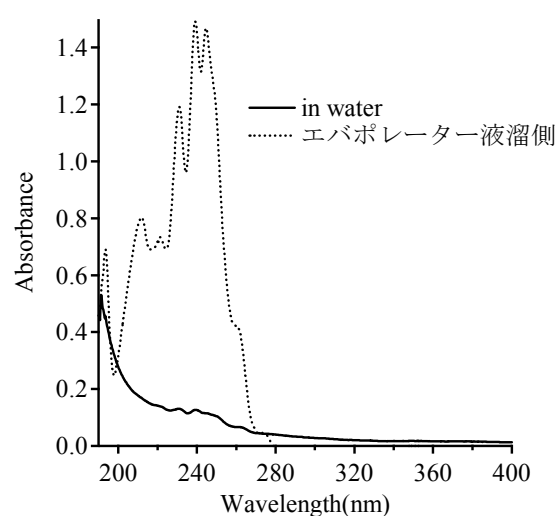


Fig.1 エバポレーター蒸発側と残留側の溶液の UV 吸収スペクトルの比較

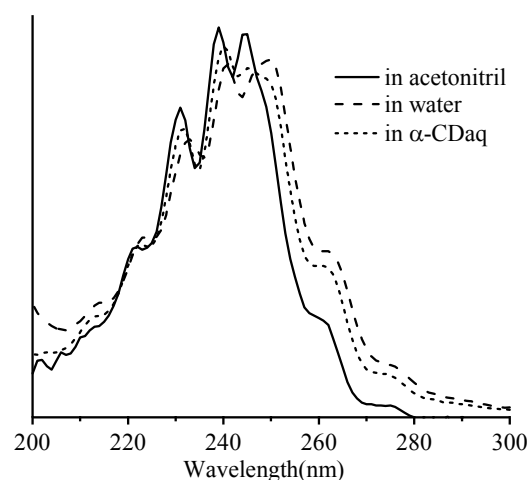


Fig.2 其々の溶媒での HC_9N の UV 吸収スペクトル

溶媒置換後の溶液中にはまだアセトニトリルが含まれているので、HPLC を用いて精製を行った。精製した HC₉N 溶液（溶媒ヘキサン）を濃縮し、 α -シクロデキストリン水溶液へ滴下した。8 日間静置した後、成長した結晶を吸引ろ過によって取り出した。Figure 3 は得られた結晶をアセトニトリル、ヘキサン、水に浸して一晩静置した溶液それぞれの UV 吸収スペクトルである。横軸が波長 (nm)、縦軸が吸光度である。HC₉N の UV 吸収スペクトルがみられることから、結晶内に HC₉N が存在することがわかった。

【HC₉N を包摂した α -CD 結晶】1 mm 角の大きさに成長した固体を選び分けたところ、わずかに黄色味をおびた透明な結晶が多数得られた。混合した HC₉N、ヘキサン、 α -CD の量から判断して、ヘキサンを包摂した α -CD が結晶を構成する要素の大部分を占めると考えられる。ただし、結晶以外の溶液部分には HC₉N がほとんど検出されないことと、結晶から HC₉N が再溶解することから、HC₉N のほとんどがこの固体に取り込まれていると考えられる。このことを直接的に検証するため、得られた結晶を錠剤成型器で延伸して 0.2 mm 程度の薄膜とし、その紫外可視吸収スペクトルを測定した。Figure 4 の太線に示す HC₉N を含む α -CD/hexane 固体の吸収には、HC₉N の許容遷移 ($^1\Sigma^+ \leftarrow ^1\Sigma^+$) が 220-280 nm の領域に明瞭に観測できる。より長波長側の 300-350 nm の領域にはもともと禁制であった HC₉N の吸収帯 ($^1\Delta \leftarrow ^1\Sigma^+$) がその強度を増して観測された。380-420 nm のブロードな吸収帯は包接の影響により誘起された新たな遷移に由来するものと考えている。今後は、結晶成長に必要な最適濃度の検討を進めるとともに、結晶内でのシアノポリイン分子の配向などを明らかにする実験に取り組む。

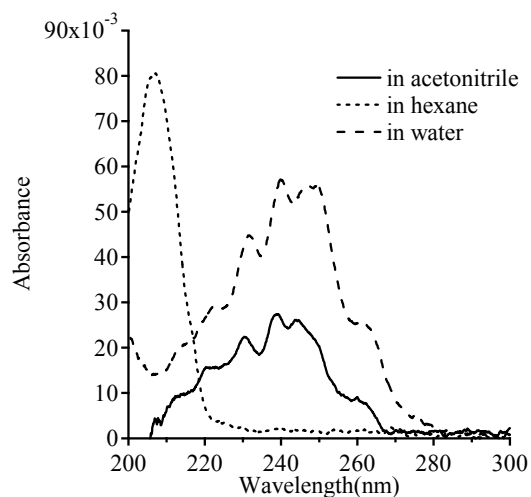


Fig.3 結晶を再溶解させた溶液の UV 吸収スペクトル

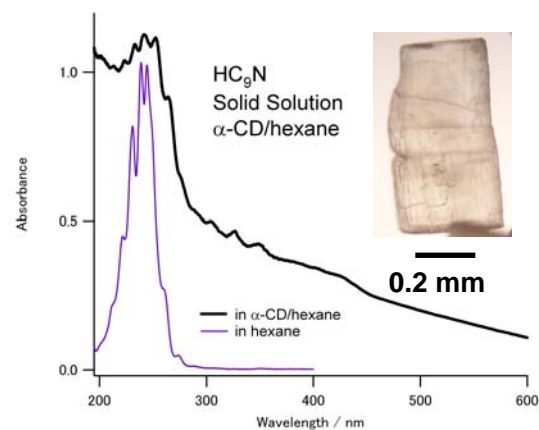


Fig. 4. シアノポリイン HC₉N を含む固溶体 (α -シクロデキストリン/ヘキサン) の紫外可視吸収スペクトル (太線) および HC₉N のヘキサン溶液との比較 (細線). 写真はペレット状に延伸する前の結晶 (*as grown*). わずかに黄色を呈する透明な結晶.