

無極性溶媒中におけるポリイン-ヨウ素錯体の形成

(近畿大院・総合理工) ○和田 資子, 若林 知成

【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 π 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ち、前者は基底状態 ${}^1\Sigma_g^+$ から ${}^1\Sigma_u^+$ への遷移、後者は ${}^1\Sigma_g^+$ から ${}^1\Delta_u$ への遷移に帰属されている[1]。

我々はポリイン分子のヘキサン溶液にヨウ素分子を添加し、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、禁制遷移に由来する吸収強度が増加することを見出した[2]。このヨウ素添加によるポリイン分子の吸収スペクトルの変化は、ポリイン分子とヨウ素分子から成る錯体の形成を示唆している[2]。

これまでに、錯体の生成がヨウ素分子の光吸収によって誘起されること、錯体の組成がポリイン分子：ヨウ素分子=1：3 であること、 ${}^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルから錯体は2回回転軸以上の対称性を持つことを明らかにしてきた[2]。予備的な分子軌道計算(B3LYP/STO-3G)によれば、ポリイン-ヨウ素錯体 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{I}_6$ は、2個の I_3 ユニットがポリイン分子を挟む構造をとることが示唆された [2]。

一方、水、メタノール、アセトニトリル等の極性溶媒中においては I_3^- が安定に存在し、その吸収スペクトルは良く知られている[3, 4]。アセトニトリル溶媒中で I_3^- は、363 nm、292 nm にピークを持つ強い吸収帯を示す[4]。

本研究では、ポリインの禁制遷移と I_3^- の許容遷移の関係について議論する。

【実験】ポリイン分子の生成：ヘキサンに炭素粉末を分散させ、パルスレーザー光 (Nd:YAG

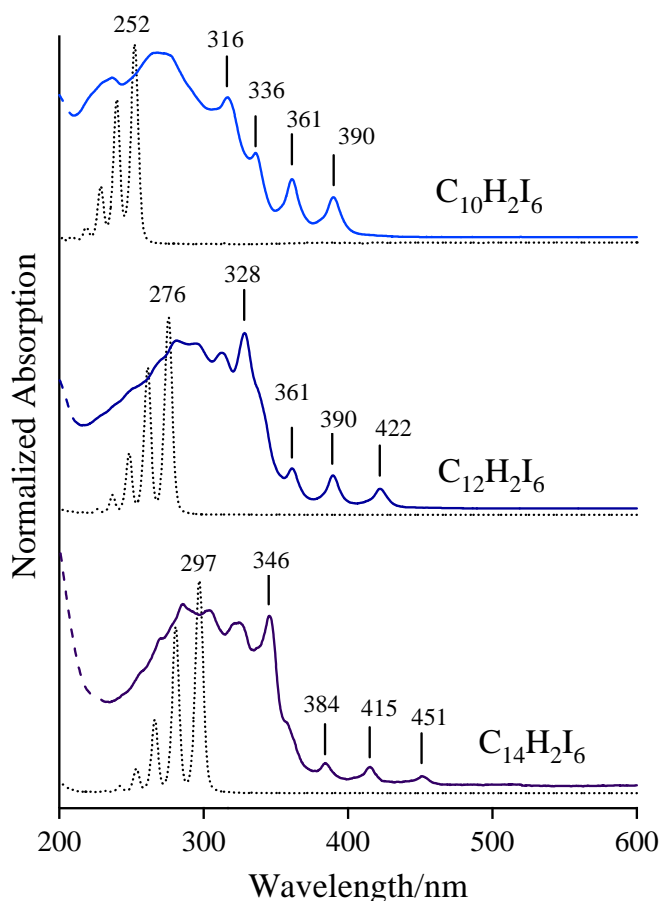


図1. ポリイン-ヨウ素錯体 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{I}_6$ - $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{I}_6$ の紫外可視吸収スペクトル(実線、ヘキサン溶媒). C_{10}H_2 - C_{14}H_2 の吸収スペクトルを重ねている(点線、ヘキサン溶媒).

532 nm, ~0.4 J/pulse, 10 Hz) を照射し、得られた溶液から高速液体クロマトグラフィーによってポリイン分子 $H(C\equiv C)_nH$ ($n=4-8$) をサイズ毎に分離した。

ポリイン-ヨウ素錯体の生成： $C_{10}H_2$ のヘキサン溶液にヨウ素分子を添加し可視光を照射した。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、ヘキサン層の吸収スペクトルを測定した。 $C_{12}H_2$ 、 $C_{14}H_2$ についても同様の実験を行った。

I_3^- の吸収スペクトル測定：ヨウ素分子をアセトニトリルに溶解させ、紫外可視吸収スペクトルを測定した。

【結果・考察】図 1 にポリイン-ヨウ素錯体 $C_{10}H_2I_6$ - $C_{14}H_2I_6$ の紫外可視吸収スペクトルを示す。 $C_{10}H_2$ - $C_{14}H_2$ の吸収スペクトルを点線で重ねている。錯体形成によって増強した近紫外から可視領域に見られるポリインの禁制遷移の吸収強度が、ポリインの炭素鎖が長くなるにつれて相対的に減少していることがわかる。

図 2 にヘキサン中の $C_{14}H_2I_6$ とアセトニトリル中の I_3^- の吸収スペクトルを示した。 I_3^- の 363 nm に吸収ピークを持つ吸収帯と、近紫外から可視領域のポリインの禁制遷移による吸収が重なっていることがわかる。

ポリインの禁制遷移による吸収と I_3^- の吸収との重なりが大きいほど、禁制遷移の強度が相対的に増加しており、これは、ポリイン-ヨウ素錯体が I_3^- ユニットを持つことを示唆している。

【参考文献】

- [1] T. Wakabayashi et. al., *Chem. Phys. Lett.*, 466 (2007) 65.
- [2] Y. Wada et. al., *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 8439.
- [3] W. Kiefer and H. J. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.*, 16 (1972) 5.
- [4] H. Isci and W. R. Mason, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 271.

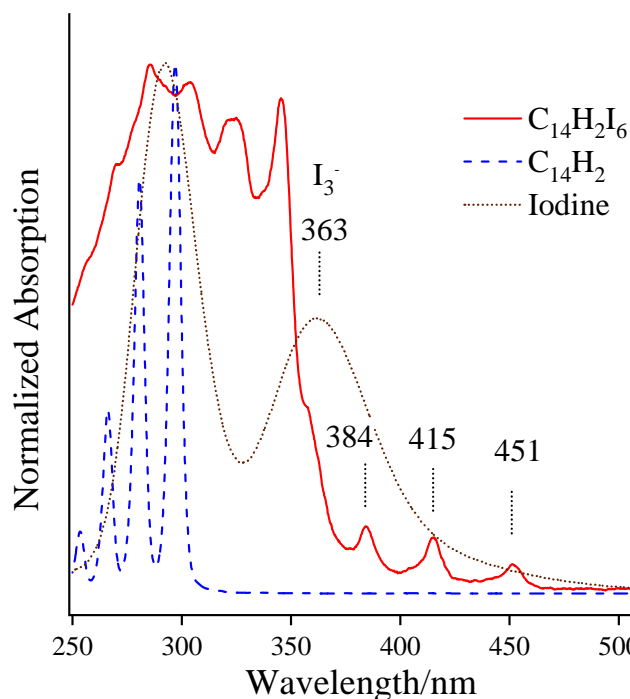


図 2. ポリイン-ヨウ素錯体 $C_{14}H_2I_6$ (ヘキサン溶媒) と I_3^- (アセトニトリル溶媒) の吸収スペクトルの比較. $C_{14}H_2$ の吸収スペクトルを重ねている。