

ポリイン-ヨウ素錯体の赤外吸収スペクトル

(近畿大院・総合理工¹, 近畿大・理工²) 和田資子¹, 森澤勇介², 若林知成^{1,2}

IR absorption spectra of polyynes-iodine complexes

¹Department of Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Kinki University,

²Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kinki University)

Yoriko Wada¹, Yusuke Morisawa², Tomonari Wakabayashi^{1,2}

【はじめに】ポリインとは sp 混成炭素の末端を水素、アルキル基、シアノ基などで終端した直線炭化水素分子である。水素終端されたポリイン分子 $H(C\equiv C)_{2n}H$ ($n \geq 2$) は sp 混成炭素で構成された直線分子の中で最も基本的なモデル分子であり、直線構造の π 電子系を支えるための最小限の骨格を持ちつつ、実験室雰囲気下において十分に安定に取り扱える分子である。

我々は、ポリイン分子を含む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とヨウ素から成る分子錯体が生成することを見出し報告している[1]。これまでに、錯体の生成が可視光によって誘起されること、ポリインに溶液に添加するヨウ素分子濃度を系統的に変化させた実験から錯体の組成がポリイン分子：ヨウ素分子=1：3 であること、¹³C-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た[1]。

本研究では、ポリイン-ヨウ素錯体の構造をさらに明らかにするため、赤外吸収スペクトル測定を行った[2]。

【実験】ポリイン分子の生成：炭素粉末をヘキサン中に分散させ、ナノ秒のパルスレーザー光(Nd：YAG 1064 nm, ~ 800 mJ/pulse, 5 ns, 10 Hz)を照射した。数時間の照射の後、炭素粉末を濾過によって取り除き黄色い溶液を得た。高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いてポリインをサイズごとに分離・精製した。

溶媒置換：約 4 mg の $C_{10}H_2$ を含む $C_{10}H_2$ のヘキサン溶液をエバポレーターで約 3 mL に濃縮し、これに 3 mL の四塩化炭素を加え、再度 3 mL に濃縮し、ヘキサンを四塩化炭素へ置換した。残留ヘキサンを取り除くため、四塩化炭素を展開溶媒に用いた高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を行った。

ポリイン-ヨウ素錯体の生成： $C_{10}H_2$ の四塩化炭素溶液に対して大過剰になるようにヨウ素の四塩化炭素溶液を加え、可視光を照射し、錯体の形成反応を進めた。

紫外可視吸収スペクトル測定：四塩化炭素中での錯体形成を確認するため、 $C_{10}H_2$ とヨウ素分子の混合溶液の一部をサンプリングし、亜硫酸ナトリウム水溶液を用いて未反応のヨウ素分子を水相に移し、四塩化炭素相の紫外可視吸収スペクトル測定を行った。

赤外吸収スペクトル測定： $C_{10}H_2$ および $C_{10}H_2I_6$ の四塩化炭素溶液の赤外吸収スペクトル測定(Nicolet Magna 750, 分解能 1 cm^{-1} , 0.1 mm KBr セル)を行った。

【結果と考察】図 1 に $C_{10}H_2$ の四塩化炭素溶液とヨウ素分子の混合溶液に可視光を照射した

試料の紫外可視吸収スペクトルを示した(実線)。比較のため、ヘキサン中の $C_{10}H_2I_6$ のスペクトルを点線で重ねている。ヘキサン中の $C_{10}H_2I_6$ と比較し、各吸収ピーク波長が 3 nm レッドシフトしているが、各ピークの強度比がほとんど変化していないことから、四塩化炭素中でも $C_{10}H_2I_6$ が生成していると考えられる。

図 2 に $C_{10}H_2$ (上)および $C_{10}H_2I_6$ (下)の赤外吸収スペクトルを示した。 $C_{10}H_2$ のスペクトルにおいて、 π_u モードの CH 変角を 625 cm^{-1} 、 σ_u モードの CH 伸縮を 3306 cm^{-1} に検出した。 1236 cm^{-1} と 2191 cm^{-1} に見られる弱い信号はそれぞれ、 $\pi_g + \pi_u$ モードの結合音である CH 変角、 σ_u の CC 伸縮と帰属した。 $C_{10}H_2I_6$ のスペクトルを見ると、錯体化によって、 $C_{10}H_2$ では 625 cm^{-1} に見られた π_u モードの CH 変角が 610 cm^{-1} へ、 3306 cm^{-1} に見られた σ_u の CH 伸縮が 3085 cm^{-1} にレッドシフトしている。

また、 2182 cm^{-1} の σ_u モードの CC 伸縮は錯体化による強度の増強が見られる。 $C_{10}H_2I_6$ のスペクトル中には 866 、 1345 cm^{-1} に $C_{10}H_2$ には見られない強い吸収がある。 $C_{10}H_2$ の分子軌道計算によると、この領域には σ_u モードの CC 伸縮の吸収がある。よって、これらの吸収は錯体化によって強度が増強した $C_{10}H_2$ の σ_u モードの CC 伸縮の吸収であると考えられる。

錯体化によって、CH 変角、CH 伸縮の信号がレッドシフトし、CC 伸縮の信号の強度が増強していることから、 $C_{10}H_2I_6$ の電子密度は $C_{10}H_2$ の炭素上で高くなっていることが示唆される。赤外吸収スペクトルおよび ^{13}C -NMR の結果から、 $C_{10}H_2I_6$ 中のヨウ素ユニット I_6 は、 $C_{10}H_2$ の赤道上に位置していると考えられることができる。

- [1] Y. Wada et al. *J. Phys. Chem. B*. **115**, 8439 (2011).
 [2] Y. Wada et al. *Chem. Phys. Lett.* **541**, 54 (2012).

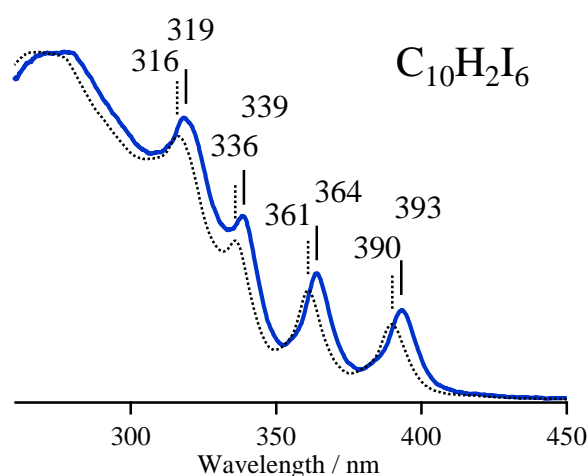


図 1. 四塩化炭素中の $C_{10}H_2I_6$ の紫外可視吸収スペクトル。比較のため、点線でヘキサン中のスペクトルを重ねた。

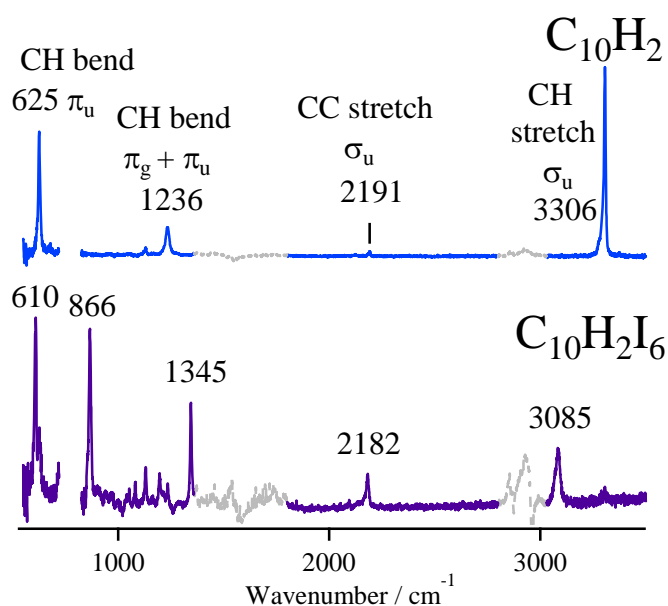


図 2. $C_{10}H_2$ および $C_{10}H_2I_6$ の赤外吸収スペクトル。上図は $C_{10}H_2$ 、下図は $C_{10}H_2I_6$ のスペクトルを表す。残留ヘキサンの信号を点線で示している。