

ヘキサン中におけるポリインとヨウ素の光誘起反応の速度論的考察

(近畿大・理工*, 近畿大院・総合理工**) ○和田資子*, 若林知成**

Kinetic Considerations on the Photoinduced Reaction of Polyynes and Iodine Molecules in Hexane

(*Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kinki University, **Department of Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Kinki University)

○Yoriko Wada*, Tomonari Wakabayashi**

【はじめに】ポリイン分子は sp 混成炭素鎖の末端が水素、シアノ基、アルキル基等によって終端された直線分子であり、2重縮重した π 電子系をもつ。

ヨウ素は溶媒によって茶色や紫色などの様々な色を呈する。色の変化の原因究明のため、溶媒分子に不飽和結合があるかといった観点から研究が行われてきた[1]。1949年、この色の変化の原因がヨウ素分子 I_2 とベンゼンのような芳香族炭化水素との分子錯体の形成によるものであることが Benesi らによって明らかにされた[2]。

我々は、水素終端された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、分子錯体が生成することをヨウ素添加によるポリインの紫外吸収スペクトルの変化から見出し、報告している[3]。ポリインの紫外吸収スペクトルのヨウ素濃度依存性から反応当量をポリイン分子:ヨウ素分子=1:3であることを明らかにした。さらに、ポリイン-ヨウ素錯体の分子構造を明らかにするため、 ^{13}C -NMR スペクトル測定および分子軌道計算を行った[3]。その結果、錯体が少なくとも2回回転軸以上の対称性を持つことが明らかとなり、錯体中に2個の I_3 ユニットがポリインの胴周りに位置することが示唆された。赤外吸収スペクトル測定の結果、錯体中のヨウ素は、ポリインの炭素骨格上の電子密度に変調をもたらす位置にあることが明らかとなった[4]。

本研究では、ポリイン-ヨウ素錯体の生成機構について新たな知見を得るため、錯体生成における光誘起反応について速度論的解析を行った。

【実験】精製したポリイン分子 $C_{10}H_2$ をヘキサン中でヨウ素と混合し、連続発振レーザー光 (532 nm) の照射にともなう、吸収スペクトルの変化を測定した。ポリインに対するヨウ素添加濃度を系統的に変化させた試料を5種類調整し、強度が異なるレーザー光を ND フィルターを用いることによって5通り準備し、合計25種類の条件で反応速度定数を求めた。

【結果と考察】図1にレーザー光照射による $C_{10}H_2$ /ヨウ素混合溶液の吸収スペクトルの変化を示す。a)は $C_{10}H_2$ の吸収帯、b)はヨウ素分子の吸収帯が現れる領域の吸収スペクトルである。a)のスペクトルからデコンボリューションによって光照射後の $C_{10}H_2$ のスペクトル成分を抽出し、挿入図に示した。挿入図の吸光度は光照射後の $C_{10}H_2$ /ヨウ素混合溶液中における $C_{10}H_2$ の濃度に比例する。 $C_{10}H_2$ の吸光度 ($A_{252 \text{ nm}}$) と光照射時間の関係を図2に示した。図中の数字

はレーザー光強度(mW)を表す。図2の傾きから各条件における反応速度定数 $k(s^{-1})$ を求めた。 $C_{10}H_2$ /ヨウ素混合溶液の濃度が希薄な条件における光誘起反応のモデルをスキーム1に示す。このモデルでは、溶液中にレーザー光が照射されると活性ヨウ素分子が生成するが(励起)、それは脱励起してヨウ素分子に戻るか(緩和)、 $C_{10}H_2$ と出会った場合には $C_{10}H_2$ を分解する(分解)。異なるヨウ素濃度およびレーザー光強度条件で得られた速度定数を解析した結果、錯体生成反応と活性ヨウ素分子によるポリインの分解が競合することが明らかになった[5]。

[1] A. Lachman, *J. Am. Chem. Soc.* **25** (1903) 50.

[2] H. A. Benesi and J. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2703.

[3] Y. Wada, T. Wakabayashi, and T. Kato, *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 8439.

[4] Y. Wada, Y. Morisawa, and T. Wakabayashi, *Chem. Phys. Lett*, **541** (2012) 54.

[5] Y. Wada, K. Koma, Y. Ohnishi, Y. Sasaki, and T. Wakabayashi, *Eur. Phys. J. D*, **66:332** (2012).

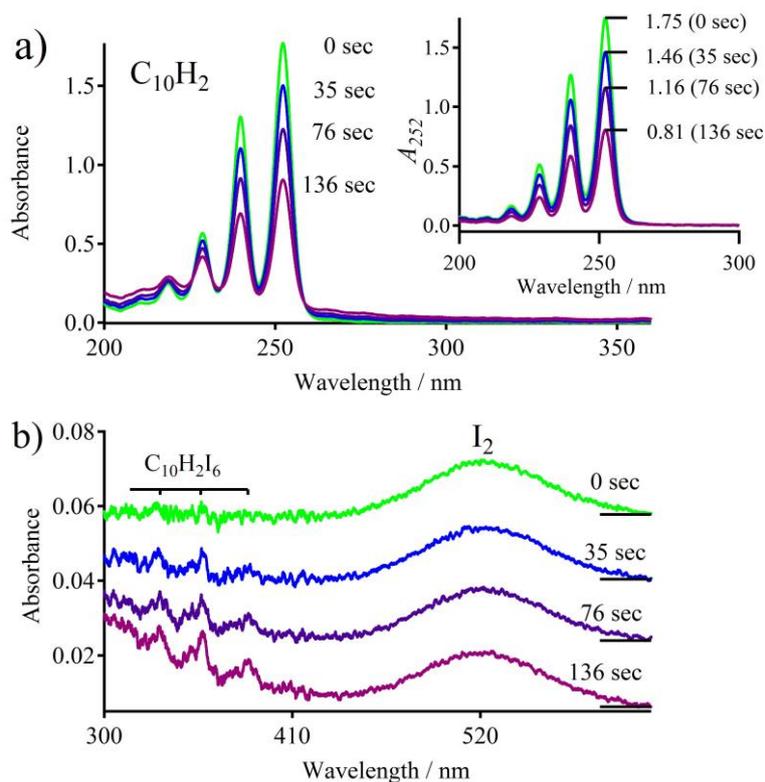


図1. レーザー光照射による $C_{10}H_2$ /ヨウ素混合溶液の吸収スペクトルの変化。a)は $C_{10}H_2$ の吸収帯、b)は I_2 の吸収帯が現れる領域を示す。

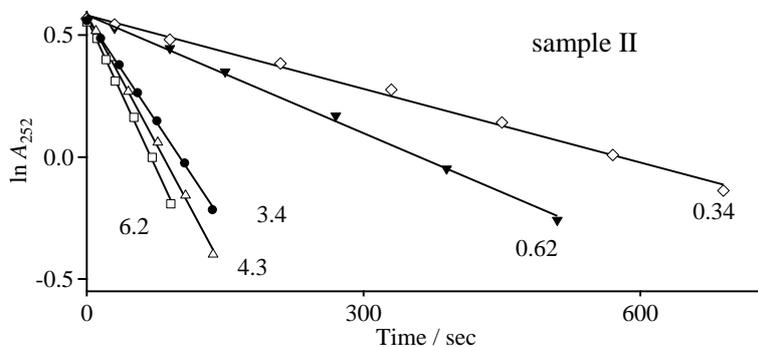
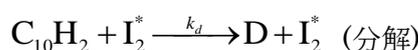
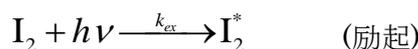


図2. 光照射後の $C_{10}H_2$ の吸光度(252 nm)と光照射時間の関係。線分の下に書かれた数字は使用したレーザー光の強度(mW)を表す。



k_{ex} : 励起の速度定数
 k_{re} : 緩和の速度定数
 k_d : 分解の速度定数

Scheme 1