

ポリイン分子  $H(-C\equiv C-)_nH$  ( $n=4-8$ ) の生成および分離

(近畿大理工) ○土井達也, 若林知成

【序】ポリイン分子は一次元の共役  $\pi$  電子系を持った直鎖状分子であり、その特徴的な  $\pi$  電子系に起因する構造的、電気的、磁氣的に興味のある性質が期待される。しかし、一連のポリイン分子は反応性の高さからマクロな量の単体として得ることが難しい。

最近これらのポリイン分子が、液相中に分散させたグラファイトパウダーに対するレーザーアブレーションによって生成し、さらに液相中で安定に存在することが報告された。[1]

今回我々は *n*-hexane 中に分散させたグラファイトパウダーに対して液相レーザーアブレーションを行いポリイン類の生成を行った。さらに、生成物の分離・分析を行うことによってレーザーアブレーションによるポリイン分子の生成機構を解明する事を目的とした。

【実験】*n*-hexane 中にグラファイトパウダー 0.4-0.1g/200ml を分散させた。そこへ、Nd:YAG レーザー (532nm,  $3.0 \times 10^8$  W/cm<sup>2</sup>) を照射し、レーザーアブレーションを行った。アブレーション後の溶液をろ過した後、紫外(UV)吸収スペクトル測定及び高速液体クロマトグラフィー(HPLC)での分離を行った。HPLC で分取したフラクションについて UV 吸収スペクトルを測定した。

【結果,考察】Fig. 1 に HPLC で分離した成分のうち、通常のポリイン  $H(-C\equiv C-)_nH$  ( $n=4-8$ ) に帰属されている成分の UV 吸収スペクトルを示した。それぞれの吸収スペクトルの吸収端波長はアセチレン鎖の延長に伴って系統的に長波長側へシフトしている。これは、アセチレン鎖の延長に伴う  $\pi$  電子系の拡張による HOMO-LUMO ギャップの縮小に起因する。各スペクトルの吸収端より短波長側には振動のプログレッションと考えられる 2-4 個のピークがある。それらのピーク間隔は、 $1900\text{cm}^{-1}$ - $2150\text{cm}^{-1}$  であり、

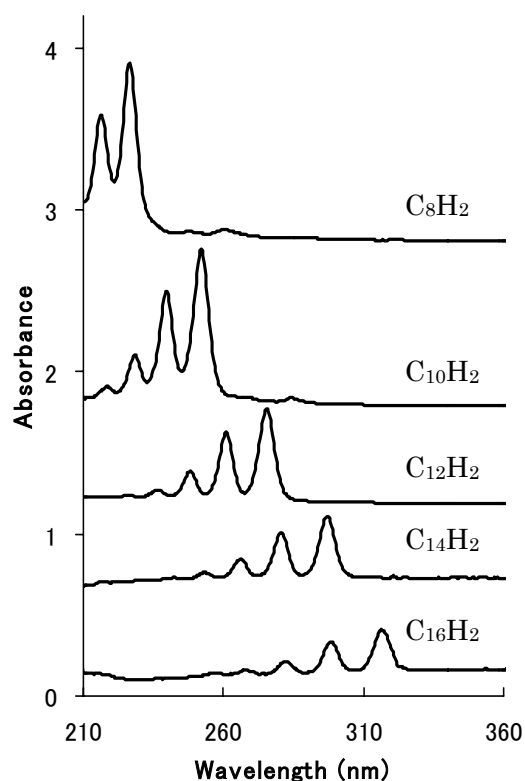


Fig. 1. HPLC フラクションの UV 吸収スペクトル.

アセチレン鎖の励起状態の伸縮振動準位に対応する。

HPLCによる分析の結果、Fig. 1に示したようなポリイン類のほかに十数種の生成物が確認

できた。Fig. 2は275nmの吸収で検

出したクロマトグラムである。多数の

ピークのうち  $C_{2n}H_2$  (n=4-8)のポリイン

に帰属されるものに Polyene と示した。

保持時間が短いものから  $C_8H_2$ ,

$C_{10}H_2, C_{12}H_2, C_{14}H_2, C_{16}H_2$  である。こ

れらのポリイン以外のピークのうち比較

的強度が強く生成量が多いと考えられる

Peak a, b, 及び, c について

分取を行い、UV吸収スペクトルを測定

した (Fig.3)。これらのスペクトル

にはポリインと同様の系統的な吸収

端波長の長波長シフト及び、振動のプログレッ

ションが確認されるため、a, b, c は一連のポリ

イン誘導体であると考えられる。このポリイン誘

導体の帰属については、以下の理由によりメチル

ポリインが候補として考えられる。

1) 吸収端波長が極めて近いポリイン分子が存

在するため、 $\pi$ 電子系の大きさはそのポリ

イン分子と同程度と考えられること。

2) 保持時間は吸収端波長が極めて近いポリ

イン分子より、アセチレン鎖が炭素2個分長

いポリイン分子に近いため、非共役の置換

基が付加したものと考えられること。

このような生成物の分布をもとに液相レーザーアブレーションによるポリインの生成機構に

ついて議論する。

## 【文献】

[1] M. Tsuji *et al.*, Chem. Phys. Lett. **355**, 101 (2002).

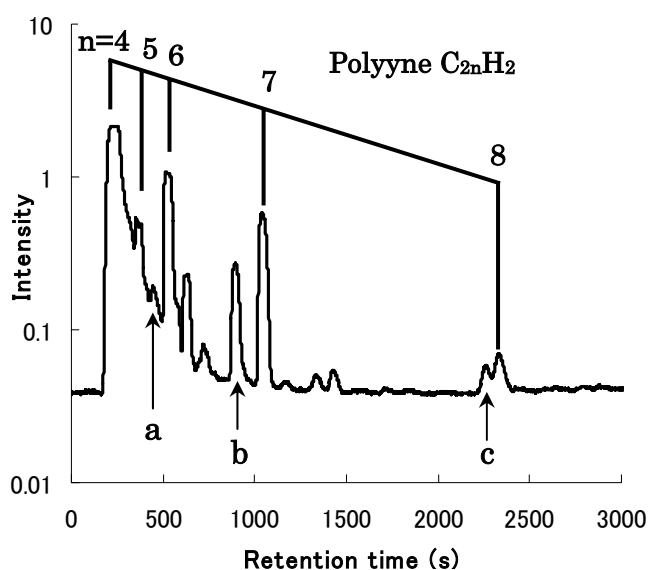


Fig. 2. 検出波長 275nm におけるクロマトグラム.

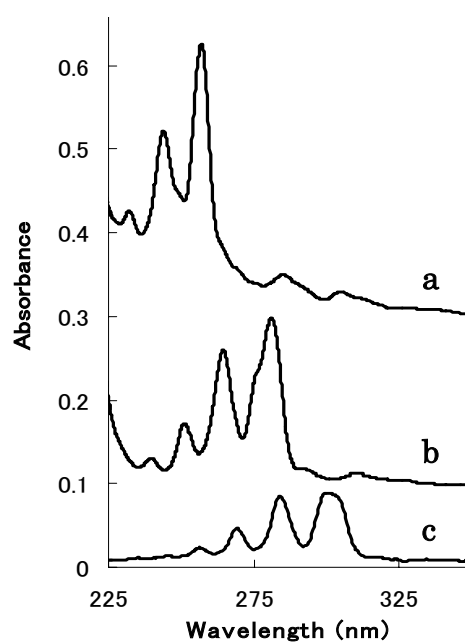


Fig. 3. HPLC フラクシオン a, b, c の UV 吸収スペクトル.