

ポリイン分子 $C_{10}H_2$ の NMR およびラマンスペクトル(近畿大理工¹、神戸大院工²、阪大院基礎工³)○若林知成¹、永山寛幸¹、土井達也¹、田畑博史²、林真至²、梅田壘³、戸部義人³

【はじめに】特定サイズの原子集合体をマクロスコピックな量で生成することはクラスター研究が示した方向の一つである。わけてもサイズが 1 nm 前後のクラスターは構成原子数が 100 個以下程度であり、エネルギー準位の不連続性や表面効果が顕在化する特徴をもつ。「分子性ナノ粒子」ともいえるこの領域はサイズ効果が物性に顕著に現れると同時に、サイズと異性体の特定が十分可能な領域でもある。我々はその流れの一環として、sp 混成炭素で構成されるナノサイズの炭素分子の単離を目的に、水素終端型の炭素クラスター $C_{2n}H_2$ ($n=4-8$) の分離精製を行ってきた[1]。

この分子は $C\equiv C$ 三重結合(yne)が $C-C$ 単結合を介して複数連なっていることからポリイン(polyyne)と呼ばれ、完全に二重縮重した円筒形の共役 π 電子系をもつ。本討論会では、ポリイン分子 $C_{10}H_2$ に焦点を絞り、NMR および Raman 分光による同定結果を詳しく報告する。

【 $C_{10}H_2$ の NMR】紫外吸収スペクトルによって $C_{10}H_2$ が含まれることを確認したヘキサン溶液に重水素化溶媒(1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2)を加えて濃縮し、NMR 測定を行った。 ^{13}C -NMR において 1H デカップルとオフレゾナンスの比較から、5 本の ^{13}C ピークがそれぞれ末端 1H のうちの近い側の核スピン $1/2$ との結合によって強度の等しい 2 本に分裂するのが観測され、分裂の大きさから化学シフトの並びが低磁場側から C2-C1-C3-C4-C5 であることが明らかになった(Table 1)。

【 $C_{10}H_2$ の共鳴ラマンスペクトル】サイズ毎に分離したポリイン分子の非共鳴 Raman および表面増強 Raman 分光(SERS)については最近報告した[2]。ここでは、ポリイン分子の検出に威力を発揮する共鳴ラマン分光(Resonance Raman Spectroscopy)の結果について述べる。励起にはナノ秒色素レーザーの 2 倍波(~ 1 mJ/pulse)を用い、散乱光のうち励起光とその偏光面に垂直な成分を集光し、分光器で分散して検出した。濃度は $10 \mu M$ のオーダーである。Fig. 1 に $C_{10}H_2$ の n ヘキサン中の代表的なスペクトルを示す。強い 1 次散乱に加えて高次の散乱が見られるのが共鳴 Raman 散乱の特徴である。2000 cm^{-1} 付近には 2123 cm^{-1} の強い信号以外に、3 本の弱い信号が見られる。 $C_{10}H_2$ の基準振動のうちラマン活性な伸縮振動モード(σ_g)はこの領域に 3 つだけが予想される(振動数の高いほうから ν_2, ν_3, ν_4)。 ν_3 と ν_4 については分子軌道計算による振動数と強度のパターンが実験と比較的よい一致を示した。 ν_2 については種々の可能性を検討した結果、 ν_2 と同じ対称性を持ち、振動数が接近している $2\nu_5$ との Fermi 共鳴によって Raman 信号が 2 本に分裂していると解釈した。

共鳴が散乱強度に与える効果を調べる目的で、励起波長を変化させて散乱強度の測定を行った。Fig. 2 に電子吸収スペクトルおよび260-280 nm の範囲で励起した場合の ν_3 と ν_4 の強度変化を示す。散乱強度は各波長のスペクトルにおいて溶媒であるヘキサン中の C-H 伸縮振動の散乱強度で規格化した。吸収強度の増加とともに $C_{10}H_2$ の Raman 信号は、 ν_3 と ν_4 の強度比をほぼ一定に保ちながら、全体に強度が増加した。共鳴または前期共鳴 Raman 散乱の強度を解釈する場合、動的分極率の計算が必要になるが、分子軌道計算(Gaussian03)による動的摂動を考慮した散乱強度の計算結果は共鳴振動数の位置も含めて実験と非常によい一致を示した。

【最近の展開】ポリイン分子は重合しやすく紫外光照射により分解する。これを安定な形で濃縮して新しい物質を生成する試みとして $C_{10}H_2$ を内包した単層カーボンナノチューブの生成について最近報告した[3]。ここでも Raman 分光は内包されたポリイン分子の検出に重要な役割を果たす。

- [1] 土井達也, 若林知成, 「ポリイン分子 $H-(C\equiv C)_n-H$ ($n=4-8$) の生成および分離」, 分子構造総合討論会2005, 2P039.
- [2] H. Tabata, M. Fujii, S. Hayashi, T. Doi, and T. Wakabayashi, “Raman and surface-enhanced Raman scattering of a series of separated polyynes”, Carbon *in press*.
- [3] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata, and H. Shinohara, “Single-wall carbon nanotubes encaging linear chain $C_{10}H_2$ polyynes inside”, Chem. Phys. Lett. *in press*.

| $C_{2n}H_2$ | $n=4^a)$ | | $n=5^b)$ | |
|-------------|----------|----------|----------|----------|
| | δ | J_{CH} | δ | J_{CH} |
| H | 2.13 | | 2.12 | |
| C1 | 68.3 | 262.4 | 67.2 | 261.4 |
| C2 | 68.4 | 51.8 | 68.4 | 51.4 |
| C3 | 61.4 | 7.0 | 61.7 | 7.1 |
| C4 | 61.0 | 1.8 | 61.6 | 1.7 |
| C5 | | | 60.8 | 0.0 |

a) Fr. Shindo et al. *J. Mol. Spectrosc.* **210**, 191-195 (2001).
 b) This work.

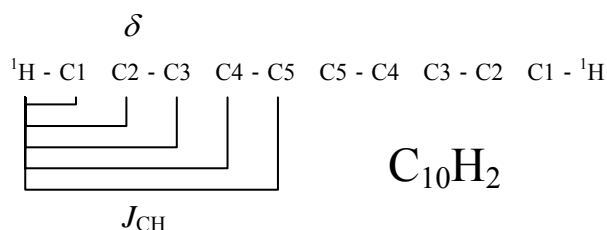


Table 1. C_8H_2 と $C_{10}H_2$ の化学シフト δ (ppm) および $^{13}C-^1H$ 結合定数 J_{CH} (Hz).

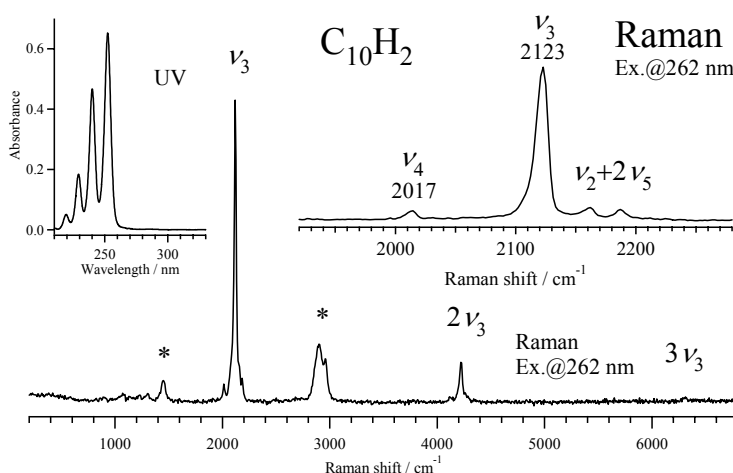


Fig. 1. $C_{10}H_2$ の前期共鳴 Raman スペクトル。*印は n -ヘキサンの Raman 散乱。左上は UV 吸収スペクトル。右上は 2000cm^{-1} 付近のより高分解能の Raman スペクトル。

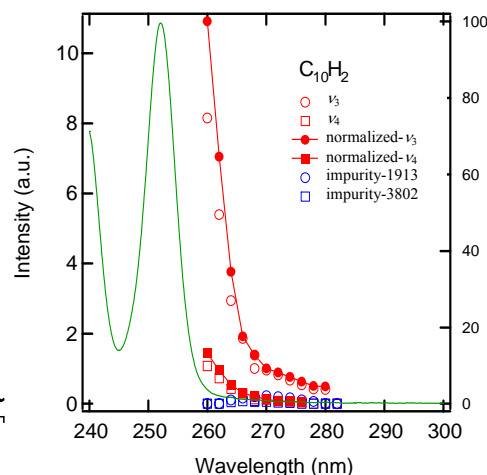


Fig. 2. 散乱強度の励起波長依存性。実線(緑)は UV 吸収スペクトル。