



活性硫黄の局所結合状態解析

藤森利彦

信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所

キーワード：硫黄，芳香族炭化水素，ナノカーボン

1. 背景と研究目的

単体硫黄とトルエンを加熱すると、硫黄ラジカルによる脱水素反応が進行してトルエン分子が連結しスチルベンを生成する¹。また、S-S結合を介した芳香族化合物の連結反応も知られている²。本研究では、ナノスケールの空間を有するピラー[n]アレーン³や[n]シクロパラフェニレン ([n]CPP)⁴に着目し、“ホット・サルファー反応”を利用した高次ナノカーボン構造体の創製を試みてきた。本実験では、[n]CPPの“ホット・サルファー反応”により合成したナノカーボン構造体の化学結合状態を明らかにすることを目的として、X線吸収微細構造 (XAFS) 分光実験を実施した。

2. 実験内容

試料は、異なる温度で合成した硫黄処理[n]CPP (すべて粉末) を用いた。上記の試料は、カーボンテープに固定した後、XAFS実験に用いた。S K-edge XAFSスペクトルは、試料室内をHeで置換した後、大気圧条件下で測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1は、“ホット・サルファー反応”で合成した[n]CPPのS吸収端におけるXAFSスペクトルをしめす。反応温度が250°Cの場合、バルク硫黄のXAFSスペクトルと大きな違いはみられなかった。このことから、硫黄分子はC-S結合に関与せず、[n]CPP分子のナノ空間内に内包されていることがわかる。[n]CPPの分子骨格が維持されていることは、ラマン分光やXRD実験からもわかっており、本実験結果と矛盾しない。一方、“ホット・サルファー反応”により500°Cで合成した[n]CPPのXAFSスペクトルでは高エネルギー側にいくつかピークがみられ、ジフェニルジスルフィド((C₆H₅S)₂)のスペクトルと良く一致する。本実験により、Ph-S-S-Ph結合を介して隣接する[n]CPP分子が連結し、高次ナノ構造体が形成されることを実証できた。

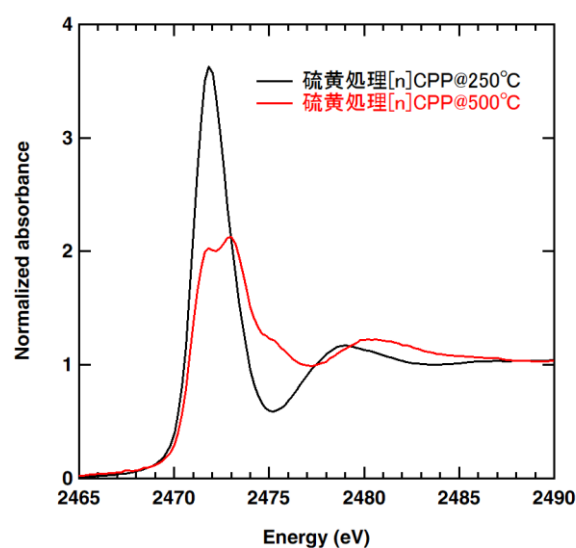


Fig.1 S K-edge XAFS spectra of S-treated [n]CPPs at 250°C and 500°C.

4. 参考文献

1. A. W. Harton, *J. Org. Chem.* **14**, 761 (1949).
2. W. Ando *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37**, 353 (1964).
3. T. Ogoshi *et al.* *Pillararenes (Monographs in Supramolecular Chemistry)* (Royal Society of Chemistry, 2015).
4. H. Takaba *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6112-6116 (2009).