

広島大院・理 本玉直哉、西本孝太郎、井口佳哉、江幡孝之

## 【緒言】

カリックスアレンは多くのゲスト分子を包接する機能性分子として知られている。我々はカリックス[4]アレン (C4A) を超音速ジェットを用いて冷却し、常温では生成しにくい弱い分子間力で結合した包接クラスターの包接構造と包接能力の研究を行ってきた。そこで興味をもたれるのは包接エネルギーの大きさである。本研究では、共鳴イオン化法を用いて希ガスをゲスト分子とした包接クラスターの包接エネルギーを決定することを目的とした。また、昨年報告した C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスターの構造について、赤外分光と量子化学計算の結果から議論する。

## 【実験】

ポリイミド製のパルスノズルに装填した C4A を加熱気化させ、Ar や水蒸気と Ne との混合ガスとともに超音速ジェットとして噴射することによってクラスターを生成させた。ジェット下流 5 cm に設置したスキマーにより分子線とし、分子線中の試料を共鳴多光子イオン化でイオン化し飛行時間型質量分析計で質量スペクトルを得た。イオン化に伴う余剰エネルギーを抑えるために 2 つの UV レーザー {  $\nu_1$  と  $\nu_2$  (355 nm) } を用いた。  $\nu_2$  を固定し、  $\nu_1$  を掃引することにより、C4A-(M)<sub>n</sub> の S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 共鳴イオン化スペクトルを得た。また C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の赤外スペクトルの観測を行った。C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の振電バンドに  $\nu_1$  を固定し C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> のイオン信号をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより、C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の IR-UV スペクトルを得た。このスペクトルを量子化学計算 (B3LYP/6-31+G\*) で得られた C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスターの IR スペクトルと比較することにより、その安定構造を決定した。

## 【結果と考察】

## (1) 包接エネルギーの測定

図 1 に C4A および C4A-M (M はゲスト分子) のエネルギー準位とイオン化スキームを示す。図 1 で C4A のイオン化ポテンシャル(IP)は  $h(\nu_1 + \nu_2)$  で求められる。クラスターの S<sub>0</sub> 状態の解離エネルギー  $E$  は

$$E = h(\nu_1' + \nu_2') - h(\nu_1 + \nu_2)$$

で求められる。図 2 は  $\nu_1$  を C4A、C4A-(Ar)<sub>1</sub> および C4A-(Ar)<sub>2</sub> の 0,0 バンドに固定して測定した TOF-マススペクトルである。このとき、イオン化光 ( $\nu_2$ ) として 355 nm を用いている。まず、 $\nu_2$  でイオン化が促進されることにより C4A の

IP は 7.88 eV 以下であることがわかる。これはフェノールの IP(8.51 eV) よりはるかに小さく、C4A 内において水酸基どうしが強く水素結合していることが C4A の IP の低さにも現れている [1]。また、C4A-(Ar)<sub>1</sub> の 0,0 バンドにおけるマススペクトルでは C4A-(Ar)<sub>1</sub><sup>+</sup> イオンが観測されているのに対し、C4A-(Ar)<sub>2</sub> の 0,0 バンドでのマススペクトルでは C4A-(Ar)<sub>2</sub><sup>+</sup> イオンは観測されず、Ar が 1 個外れた C4A-(Ar)<sub>1</sub><sup>+</sup> から観測されている。このマススペクトルの違いは、C4A に対し 1 個目の Ar 原子よりも 2 個目の Ar 原子の包接エネルギーが小さいことに由来していると考えられる。これは S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 遷移エネルギーのレッドシフト量から予想される C4A-(Ar)<sub>1</sub> と C4A-(Ar)<sub>2</sub> の包接エネルギーの大小関係と一致する結果である [1]。現在、355 nm より長波長を発生させるためのラマ

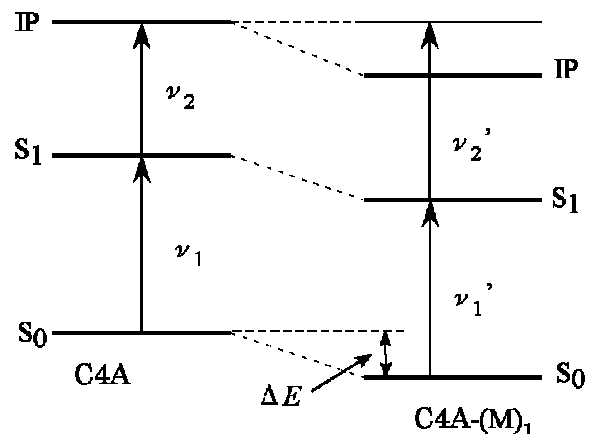


図 1 C4A と C4A-(M)<sub>1</sub> のエネルギー準位図

ンシフターを準備中であり、これにより C4A の IP および C4A-(Ar)<sub>1</sub> の 0,0 バンドを經由した C4A<sup>+</sup>の出現しきいエネルギーを決定することにより、C4A-(Ar)<sub>1</sub> の包接エネルギー  $E$  を決定する予定である。

## (2) C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスタ構造決定

図 3 に C4A、C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の質量選別 2C-R2PI のスペクトルを示す。C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の 0,0 バンドが C4A に比べ約 200 cm<sup>-1</sup> レッドシフトしている。van der Waals 結合している C4A-Ar<sub>1</sub> や C4A-(N<sub>2</sub>)<sub>1</sub> のレッドシフト量(45 cm<sup>-1</sup> と 65 cm<sup>-1</sup>)と比べ、大きくシフトしていることから、水分子は C4A の OH 基と水素結合していると考えられる。

図 4 (a) に C4A と C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の IR-UV スペクトルを示す。これを見ると C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> は 3160 cm<sup>-1</sup> を中心に水素結合した OH 伸縮振動が現れている。また吸収全体が C4A に比べて広がっている。加えて 3700 cm<sup>-1</sup> 付近に水分子の自由 OH 伸縮振動が見られる。図 4(b) に C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の最安定構造を示す。水分子が C4A の環状の水素結合に割り込んだ構造をしており、この構造の赤外スペクトルは C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の IR-UV スペクトルとよく一致している。このことから、C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の構造は DFT 計算で得られた図 4(b) の構造と一致すると結論した。

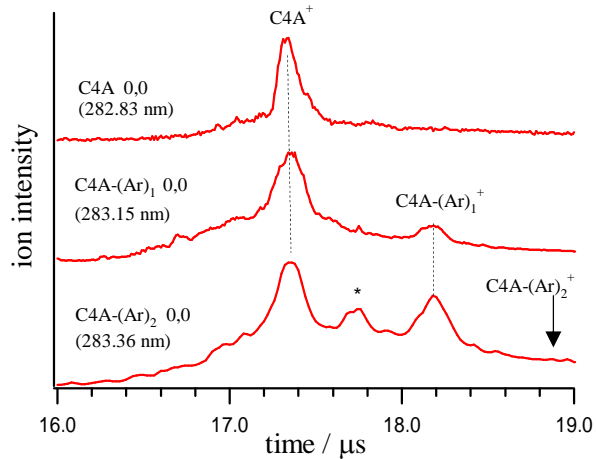


図 2 2C-R2PI を用いた TOF マススペクトル \*印は遷移エネルギーが偶然一致した C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> に由来する C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>イオンである。

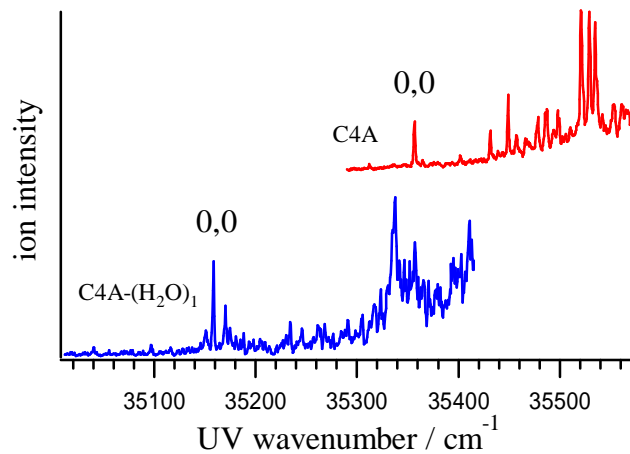


図 3 C4A と C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の 2 波長共鳴イオン化スペクトル

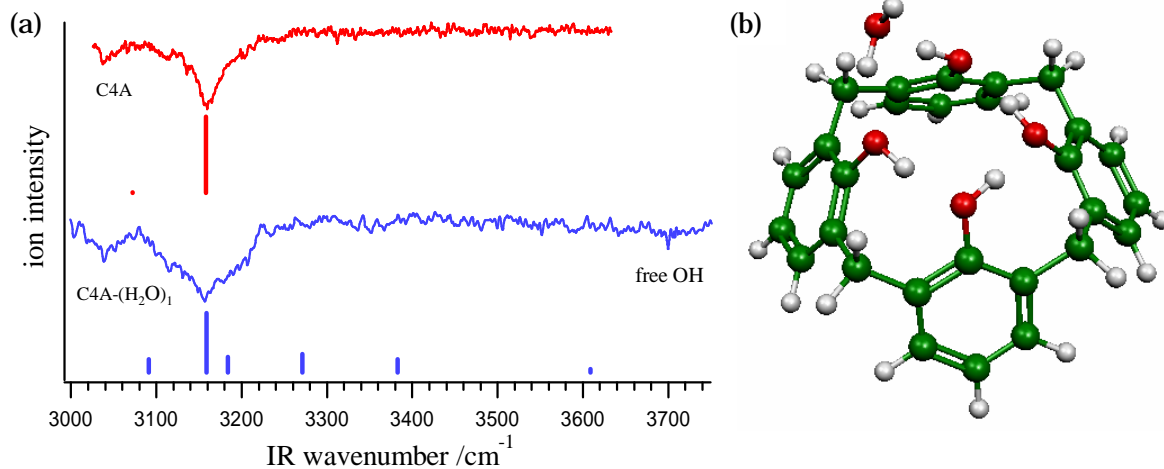


図 4 (a) C4A と C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の IR-UV 二重共鳴スペクトルと DFT 計算 (B3LYP/6-31+G\*) で得られた赤外スペクトル (b) C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の最安定構造

参考文献 [1] Ebata et al. J. Chem. Phys. **126**, 141101 (2007).