

### 3P103 カリックスアレンの超音速ジェットレーザー分光

広島大学院理 程野有貴, 伊東孝文, 井口佳哉, ○江幡孝之

【序】カリックスアレンは包接物質として良く知られており、これまで様々な誘導体が合成され、超分子形成や分子認識化合物として応用されている。図1に最も基本的なカリックス [4] アレンの構造を示す。カリックス [4] アレンは4個のフェノール部位をメチレン基で連結した大環状化合物である。4個のフェノール部位はそれぞれ電子遷移モーメントを持っているために、 $S_1$  電子状態付近には4つの電子状態が近接していることが考えられる。これらの電子状態の分離・観測には超音速ジェットレーザー分光法が最も適している。また、4つの水酸基はお互いに水素結合しているため、それらの赤外吸収の activity にも興味を持たれる。我々は、このカリックスアレンを気体の状態でジェット冷却して生成し、電子状態の研究を行うとともに、常温では形成しにくい弱い分子間力で結ばれた包接物質 (クラスター) を形成させる目的で研究を開始した。

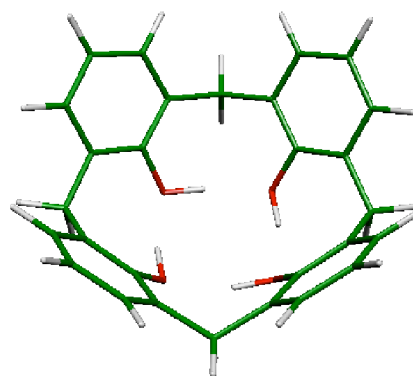


図1 カリックス [4] アレン

【実験】まずクロロホルム溶媒中でカリックス [4] アレンの吸収、発光スペクトルを観測した。次いで、超音速ジェットレーザー分光の実験を行った。パルスノズルの先端に取り付けたポリイミドで試料室にカリックス [4] アレンを装填し、高温 (約  $100^{\circ}\text{C}$ ) に熱しヘリウム気体とともに超音速ジェットで噴出した。ジェット下流 2 cm で紫外レーザーと交差させ、レーザー誘起蛍光スペクトルを観測した。また、紫外レーザー 2 台を用いたホールバーニング分光も行い、異性体の有無を調べた。

【結果】図2にクロロホルム溶媒中でカリックス [4] アレンの紫外吸収・発光スペクトルを示す。吸収は  $35000\text{cm}^{-1}$  から立ち上がり、 $35340, 36360\text{cm}^{-1}$  にピークが観測された。一方、蛍光スペクトルは吸収スペクトルに対して  $35000\text{cm}^{-1}$  を鏡面としたミラーイメージを示している。

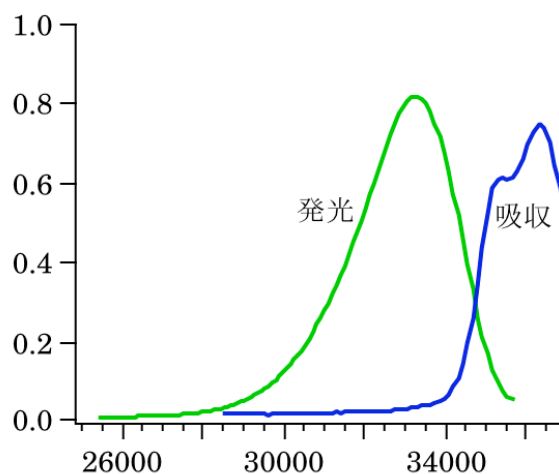


図2. カリックス [4] アレン/クロロホルム 吸収・発光スペクトル

図3 (a) にジェット冷却したカリックス [4] アレンの  $S_1$ - $S_0$  LIF スペクトルを示す。我々が知る限り、ジェット冷却したカリックス [4] アレンの電子スペクトルの観測

は本研究において初めての報告である。図から分かるように  $35348\text{ cm}^{-1}$  にシャープなバンドが観測され、それより高波数側  $250\text{ cm}^{-1}$  の領域に 20 本以上の振動電子バンドが現れている。 $35348\text{ cm}^{-1}$  より低波数側にピークが現れないことから、このバンドを 0,0 バンドと帰属した。実際にこのバンドは、クロロホルム中で観測したバンドの位置と一致している。スペクトルの複雑さの原因が、(1)複数の異性体あるいは(2)クラスターが存在によるものか、を検証するために、ホールバーニング(HB)スペクトルを観測した(図3(b))。図3(b)は、図3(a)中の\*印をつけたバンドをモニターして観測した HB スペクトルである。図から明らかのように、図3(a)の LIF スペクトルのバンドは全て図3(b)の HB スペクトルにディップとして現れておりこのことから LIF スペクトル中には、異性体やクラスターのバンドがないことが分かった。

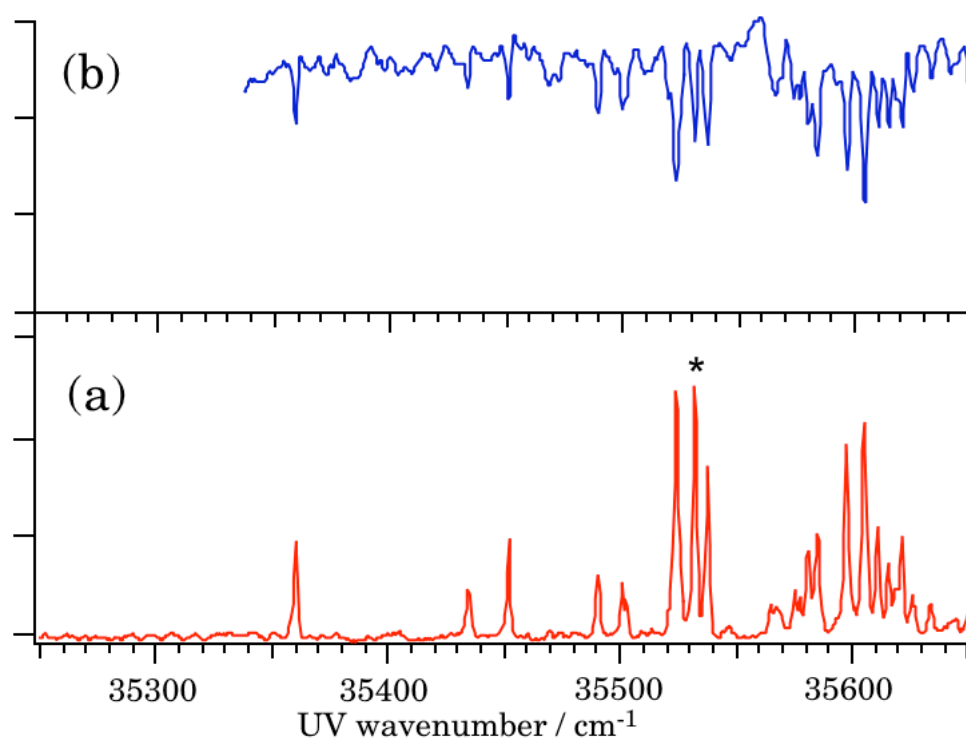


図3. カリックス [4] アレン (a) LIF スペクトル  
(b) Hole-Burning スペクトル

前述したように、この分子の電子励起状態は4つの状態が接近して存在している。観測したスペクトルの複雑さが近接した電子状態の吸収によるものなのか、あるいは低振動の振電バンドによるものかを解明するには、今後蛍光分散スペクトルの観測による振電バンドの帰属、及び電子励起状態計算が必要である。また、カリックス [4] アレンの包摂能力を検証するために、今後様々な分子とのクラスター形成を試みる。