

## 2A04

### カリックス[4]アレン-Ar クラスターの包接構造

(広島大院・理<sup>1</sup>, PNNL<sup>2</sup>) ○本玉直哉<sup>1</sup>, 井口佳哉<sup>1</sup>, 江幡孝之<sup>1</sup>, 灰野岳晴<sup>1</sup>,  
Sotiris S. Xantheas<sup>2</sup>

#### 【緒言】

カリックスアレンはさまざまな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構造と包接能力の研究を行ってきた。本研究では疎水性分子種として代表的な希ガスの Ar をゲストとして用いて、C4A-Ar<sub>n</sub> クラスターの包接構造を決定したので報告する。

#### 【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、ゲストの希ガス原子と He や Ne との混合ガスを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。レーザー誘起蛍光、二波長共鳴二光子イオン化、二重共鳴振動分光、赤外光解離分光等の手法を用いて構造や結合エネルギーに関する情報を得た。また、量子化学計算を用いて C4A-Ar<sub>n</sub>(n=1,2)の構造最適化および結合エネルギーの計算を行った。

#### 【結果と考察】

##### (1) C4A-希ガスクラスターの電子スペクトルのレッドシフト量の比較

図 1(a)に C4A-希ガスクラスターの電子スペクトルを示す。図 1(a)から分かるように C4A-希ガスの電子スペクトルは C4A と同様の振電構造を持ち、希ガスの原子番号が大きくなるにつれて電子遷移のレッドシフト量が大きくなる。図 1(b)に希ガスの分極率に対して電子遷移エネルギーのレッドシフト量をプロットしたグラフを示す。図 1(b)からレッドシフト量は Benzene-希ガスや Phenol-希ガスとは異なり、ゲストの希ガスの分極率に完全には比例せず、分極率が大きくなるにつれてシフト割合が減少している。この理由として以下のことが考えられる。Benzene-Ar は Ar がベンゼン環の中心に付着するが Phenol-Ar では Ar がベンゼン環の中心ではなく、わずかに水酸基側に付着する。C4A でも同様に希ガス原子がより水酸基側に近づくと考えられるが、希ガスのサイズが大きくなると C4A の立体障害のために最安定位置に近づけず、そのため、シフト割合が減少したと考えられる。

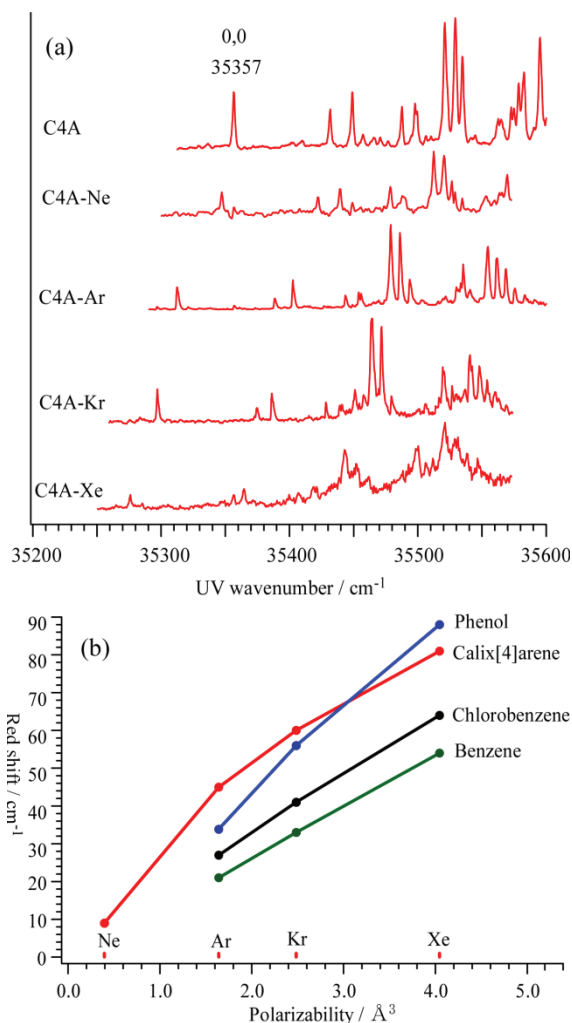


図 1. C4A-希ガスクラスターの電子スペクトルとレッドシフト量

## (2) C4A-Ar<sub>n</sub> の包接構造

図 2(a)に Ar の濃度を変化させて測定した LIF スペクトル、図 2(b)(c)にそれぞれ [C4A]<sup>+</sup>、 [C4A-(Ar)<sub>1</sub>]<sup>+</sup> の質量に合わせて測定した 2C-R2PI スペクトル、図 2(d)にバンド A、B、A' に合わせて測定した質量スペクトルを示す。図 2(a)において Ar の濃度を増やしていくとバンド B、C の強度が増加していく。このことからバンド A、B、C は C4A に Ar がそれぞれ 1、2、3 個付着した構造と考えられる。また図 2(b)(c)(d)から C4A-Ar<sub>1</sub> には、多量に存在する分子種 A と、わずかに存在する分子種 A' の 2 種類の異性体が存在することがわかった。そこで MP2/aug-cc-pVQZ の計算レベルで C4A-Ar<sub>1</sub> の構造最適化を行った結果、C4A の内側に Ar が包接された構造(図 3(a))とベンゼン環の外側に付着した構造(図 3(b))の 2 種類が得られた。また C4A-Ar<sub>1</sub> の BSSE 補正された結合エネルギーは図 3(a)の構造が 2328cm<sup>-1</sup>、図 3(b)の構造が 762cm<sup>-1</sup> という結果を得た。このことから図 3(a)の結合エネルギーが大きな内包型が図 3(b)の外接型に比べて多く生成していると考えられる。以上の結果から分子種 A は図 3(a)の構造、分子種 A' は図 3(b)の構造であると結論した。

C4A-Ar<sub>2</sub> の 0,0 バンド B はモノマーから 56cm<sup>-1</sup> レッドシフトした位置に観測された。C4A-Ar<sub>2</sub> の包接構造は 2 種類考えられ、一つは Ar が 2 個とも C4A の内側に包接される構造(図 3(c))、もう一つは Ar の 1 個目は内側に包接され 2 個目は外側のベンゼン環に付着する構造(図 3(d))である。MP2/aug-cc-pVDZ の計算結果から図 3(c)(d)ともほぼ同じ結合エネルギーが得られ、計算の方からはどちらの構造が観測したバンド B に対応するのかを決定することは難しい。一方、レッドシフトに加成則が成り立つことを考えると、C4A の内側と外側に Ar が包接されたならば 45+60=105cm<sup>-1</sup> のレッドシフトが期待されるが、スペクトルにはその位置にバンドは見られず実測したバンド B のレッドシフトの 56cm<sup>-1</sup> とは一致しない。したがってバンド B に対応する C4A-Ar<sub>2</sub> は図 3(c)の構造をとると結論した。

この結果を踏まえ、n ≥ 2 では Ar が C4A の外側に付着するのではなく、Ar<sub>n</sub> クラスターの塊が C4A の内側に包接される構造をとると考えられる。

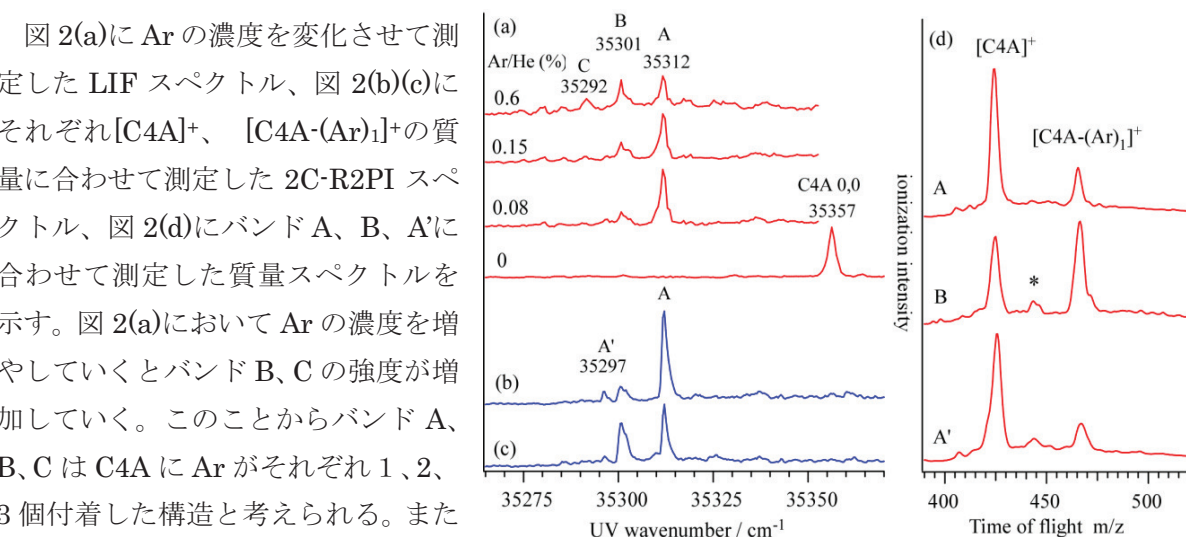


図 2. C4A-Ar<sub>n</sub> の電子スペクトルおよび質量スペクトル

(\*は[C4A-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の質量)

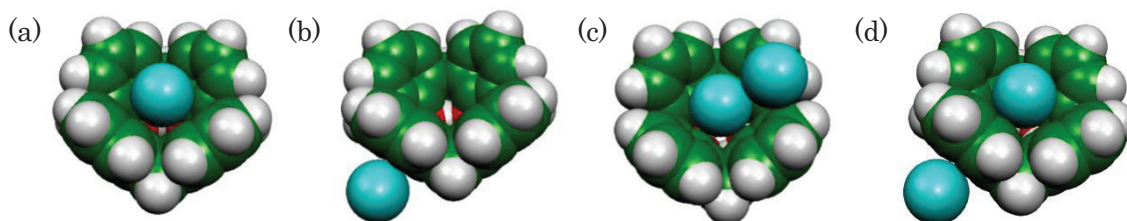


図 3. C4A-Ar<sub>n</sub> (n=1, 2) の包接構造