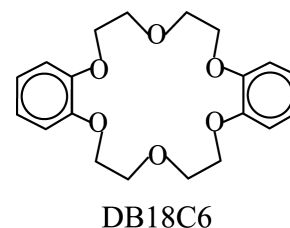


3B05 超音速ジェットレーザー分光を用いたクラウンエーテルの溶媒分子包接構造の解明 (広島大院理) 日下良二、井口佳哉、江幡孝之

【序】環状エーテルであるクラウンエーテルはその空孔内に金属イオンなどのゲスト分子種を選択的かつ効率的に包接する。また、水分子などの溶媒分子を内部に包接し、複雑な水素結合ネットワークを形成することが知られている。本研究では、超音速ジェットレーザー分光を用いて、Dibenzo-18-crown-6-ether (DB18C6) (右図)の複雑な水分子包接構造を分子レベルで調べ、包接のメカニズムを解明することを目的とした。



【実験】試料の固体粉末をポリイミド製のパルスノズル先端部に装填し、高温気化させ、水/He混合気体と共に真空中へ噴出し、超音速ジェットとした。生成したジェット冷却状態の DB18C6 単体と DB18C6-(H₂O)_n (n = 1-4)の LIF スペクトル、UV-UV ホールバーニングスペクトル、IR-UV 二重共鳴スペクトルの観測を行い、コンフォーマーの分離および電子、赤外スペクトルの測定を行った。

【結果と考察】図 1 (a)に少量の水蒸気を加えて観測した DB18C6 の LIF スペクトル、図 1 (b)-(h)に LIF スペクトル中のバンド **m1**, **m2**, **a**, **c-f** をモニターして観測した UV-UV ホールバーニング(HB)スペクトルを示す。これらの実験から、8つの異なる分子種を特定した。

<DB18C6 単体>

バンド **m1**, **m2** をモニターして観測した IR-UV 二重共鳴スペクトルは、OH 伸縮振動領域にバンドを示さなかった。よって、バンド **m1**, **m2** は DB18C6 単体の異なるコンフォーマーと帰属できる。図 2 に量子化学計算

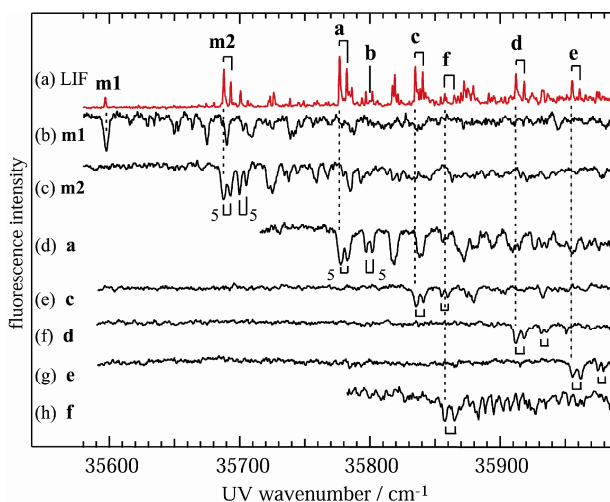


図 1: LIF スペクトル (a) と UV-UV ホールバーニングスペクトル (b)-(h)

(B3LYP/6-31+G*)より得た、最も安定な2つのコンフォーマー(chair (C_i), boat (C_{2v}))をそれらの相対エネルギーと共に示す。LIF スペクトル上で、相対強度が大きいほど安定なコンフォーマーであると考え

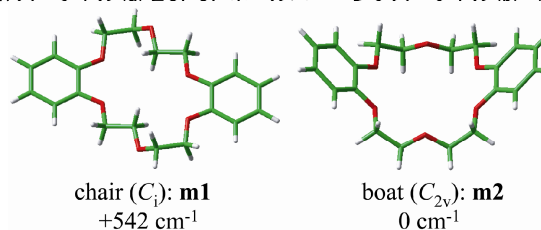


図 2: DB18C6の最適化構造と相対エネルギー

と、**m1** は chair コンフォーマーに、**m2** は boat コンフォーマーに帰属できる。注目すべき点は、**m1** と **m2** の HB スペクトル (図 1 (b), (c)) において、**m2** は約 5 cm⁻¹ の分裂があるが、**m1** にはないことである。我々はこの分裂の原因を DB18C6 の中の2つのベンゼン環による excitonic 相互作用に起因するとした。その理由として、対称性の制限から C_i 点群に属する chair (**m1**)は excitonic 分裂した片方の状態 ¹A_u しか観測できないのに対し、C_{2v} 点群に属する boat (**m2**)は両状態(¹B₁, ¹A₁)とも観測できること、excitonic 分裂を dipole-dipole 相互作用を用いて計算すると **m2** の分裂幅 5 cm⁻¹ をよく再現すること、が挙げられる。

<DB18C6-(H₂O)_n>

図3にバンド a-f をモニターして観測した、OH 伸縮振動領域の IR-UV 二重共鳴スペクトルを示す。OH 伸縮振動のバンド数から、バンド a, b を DB18C6-(H₂O)₁、バンド c を DB18C6-(H₂O)₂、バンド d を DB18C6-(H₂O)₃、バンド e, f を DB18C6-(H₂O)₄ と帰属した。これらの水和クラスタの HB スペクトル (図1 (d)-(h)) は m2 と同様な約 5cm⁻¹ の分裂を示すため、DB18C6-(H₂O)_n 中の DB18C6 のコンフォメーションは boat 型と断定した。次にそれぞれの水和クラスタの IR スペクトルと水和構造について述べる。

<IR-UV 二重共鳴スペクトルの帰属>

[バンド a, b] 2本の OH 伸縮振動のバンド位置は、気相中の水分子の対称伸縮振動(3657 cm⁻¹)と逆対称伸縮振動(3756 cm⁻¹)のバンド位置と比べ、いずれも約 100 cm⁻¹ 低波数側に位置している。このことから、これらの構造は水分子の2つの OH 基が DB18C6 のエーテル酸素に水素結合 (bidentate 型水素結合)した構造と結論した (図3 (a), (b)右)。 [バンド c] Bidentate OH 伸縮振動に帰属できる 3562, 3623 cm⁻¹ のバンドが現われているが、DB18C6-(H₂O)₁ の IR スペクトル (図3 (a), (b)) と比べ、少しだけ低波数側へシフトしている。このレッドシフトは、2つ目の水分子が bidentate 水素結合した水分子に水素結合したためと考えられる (図3 (c)右)。 [バンド d] 全てのバンドは bidentate OH 伸縮振動領域に現われているため、水分子が全て bidentate 水素結合した構造をしている (図3 (d)右)。 [バンド e] 5本の bidentate OH 伸縮振動、および1対のドナー-OH 伸縮振動(3422 cm⁻¹)と free の OH 伸縮振動(3716 cm⁻¹)が現われているため、3つの水分子が bidentate 水素結合し、1つの水分子が bidentate 水素結合した水分子に水素結合している構造である (図3 (e)右)。 [バンド f] 他のスペクトルには見られない 3529 cm⁻¹ のバンドが現われている。このことは、水分子が新たな水素結合ネットワークを形成していることを示唆する。量子化学計算の結果から、このバンドはエーテル酸素と水分子の酸素にそれぞれ水素結合した (架橋) 水分子の OH 伸縮振動であると帰属した (図3 (f)右)。いずれの量子化学計算による IR スペクトルも実測のスペクトルとよい一致を示している。

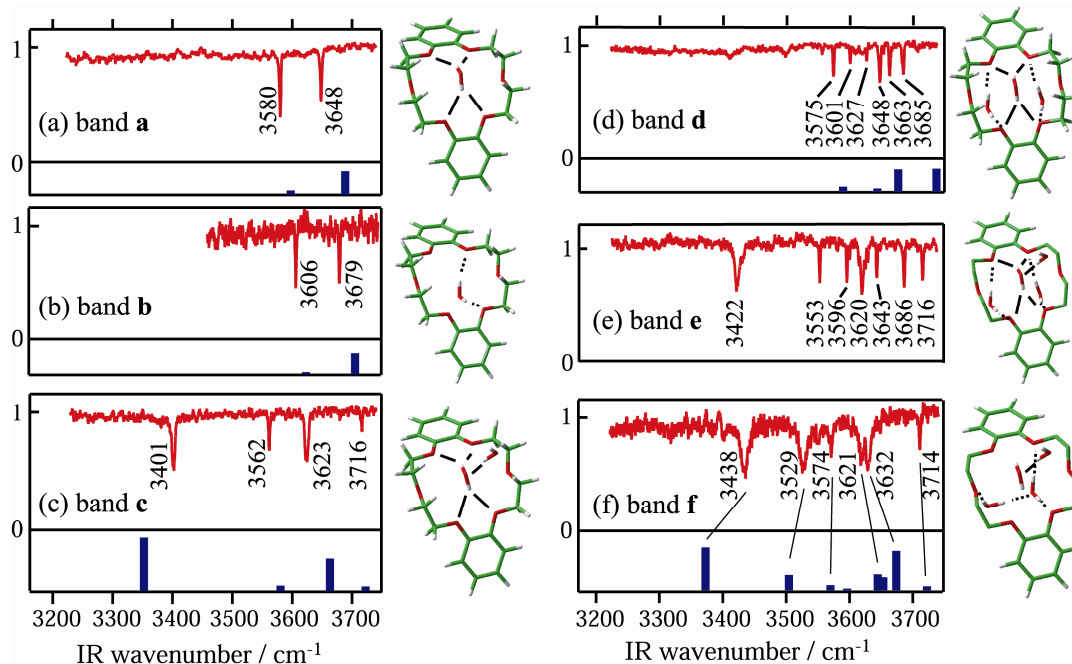


図3 : IR-UV二重共鳴スペクトルと量子化学計算(B3LYP/6-31+G*)による最適化構造およびIRスペクトル