

2P011

カリックス[4]アレン(C4A)–水分子クラスターの構造 —水分子は C4A に内包するか外接するか—

(広島大院・理¹, パリ南大², PNNL³) ○江幡孝之¹, 本玉直哉¹, 井口佳哉¹,
Christophe Jouvét², Claude Dedonder-Lardeux², Sotiris S. Xantheas³

【緒言】

カリックスアレンはゲスト分子をサイズ認識して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。本研究では極性分子種として代表的な水分子をゲスト分子として用いて、水分子が C4A にどのように付着するか、具体的には水分子が C4A に内包するか外接するか実験的、理論的に検討した。

【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、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し、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た。共鳴二波長二光子イオン化、IR-UV二重共鳴分光、赤外光解離分光(IRPD)等の分光学的手法を用いて、構造や振動に関する情報を得た。B3LYP/6-31+G**及び

MP2/aug-cc-pVDZの計算レベルで構造最適化、振動計算を行った。二重共鳴振動分光、赤外光解離分光の励起スキームを図1に示す。

【結果と考察】

図2にC4A、C4A-Ar、C4A-(H₂O)₁の質量選別した2C-R2PIスペクトルを示す。

C4A-(H₂O)₁の0,0バンドはC4Aに比べ約200 cm⁻¹レッドシフトしている。振電構造はC4AやC4A-Ar₁とは異なり0,0バンドは弱く、高波数側に複数の低振動数の振電バンドが付随している。このことからC4A-(H₂O)₁はC4AやC4A-ArのようなC₄対称性を保った構造ではなく、また電子遷移により構造が大きく変化することがわかる。

図 3(a)、(b)に C4A と C4A-(H₂O)₁ の IR-UV スペクトルを示す。C4A、C4A-(H₂O)₁ともには3160 cm⁻¹を中心に水素結合した OH 伸縮振動が現れているが、C4A-(H₂O)₁ではバンド幅全体が C4A に比べて広がっている。さらに 3700cm⁻¹に水分子の自由 OH 伸縮振動または逆対称伸縮振動が見られる。

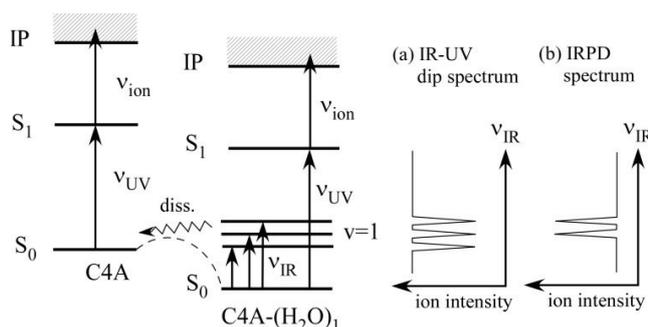


図 1. C4A と C4A(H₂O)₁ のエネルギー準位図と IR-UV 励起スキーム(a)IR-UV dip スペクトル(b)IRPD スペクトル

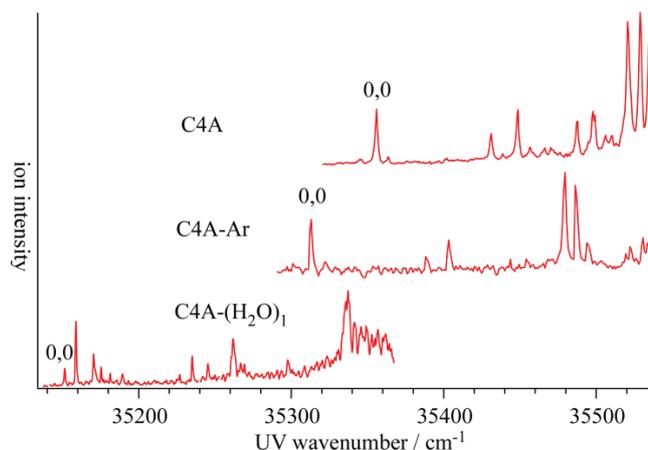


図 2. C4A,C4A-Ar,C4A-(H₂O)₁ の 2C-R2PI スペクトル

B3LYP/6-31+G**及びMP2/aug-cc-pVDZの計算レベルで計算を行った。B3LYP計算では水分子が内包された構造が安定構造として見つからず、外接構造のみが安定構造として得られた。その中でも、水分子がC4Aの環状の水素結合に割り込んだ構造(図4(b))が最も安定であることがわかった。一方、MP2計算では外接した構造(図4(b))に加え、さらに 1751cm^{-1} エネルギー的に安定な内包構造(図4(a))が得られた。この内包構造は水分子の酸素原子がC4Aの底側に向かって内包された構造をしている。内包構造が水酸基側で水素結合するよりも安定な理由としては、OH/ π の水素結合に加え、C4Aと水分子の双極子-双極子の相互作用の相乗効果があるためと考えられる。B3LYP計算で安定な内包構造が得られなかった理由としてはこの計算では分散力が考慮されなかったためであると考えられる。

図3(c)、(d)にそれぞれ図4(a)、(b)の構造の振動スペクトルを示す。計算した振動スペクトルは0.96のスケールリングファクターをかけており、各バンドは 10cm^{-1} の半値幅をもたせた。実験と計算のスペクトルを比較すると図3(c)振動スペクトルが 3160cm^{-1} のOH振動の幅の広がり、及び 3700cm^{-1} の水分子の逆対称伸縮振動ともに、観測した赤外スペクトルをよく再現していることがわかる。以上、エネルギーの安定性と赤外スペクトルの一致からC4A-(H₂O)₁の構造は水が内包された構造であると結論した。

図5(a)にC4A-(H₂O)₁のIRPDスペクトルを示す。このスペクトルはC4Aのバンドオリジンの近くにUV光を固定し、C4A⁺の質量をモニターしながら赤外レーザーの波長を掃引して測定した。赤外吸収の途中である 3140cm^{-1} 付近からC4A⁺のフラグメントが現われている。このことから、C4A-(H₂O)₁の解離エネルギーを 3140cm^{-1} と決定した。

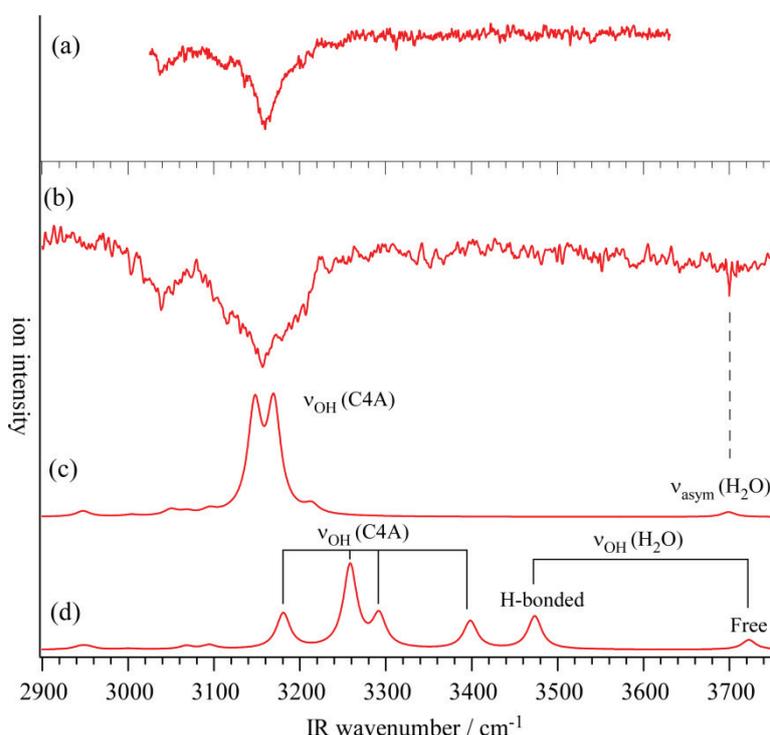


図3. (a)C4A、(b)C4A-(H₂O)₁の赤外スペクトルとMP2計算で得られた(c)内包型、(d)外接型の振動スペクトル

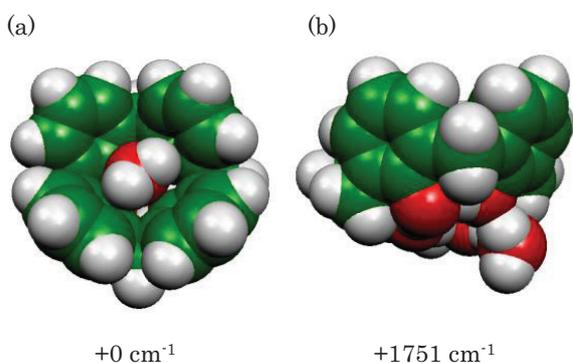


図4. C4A-(H₂O)₁の構造

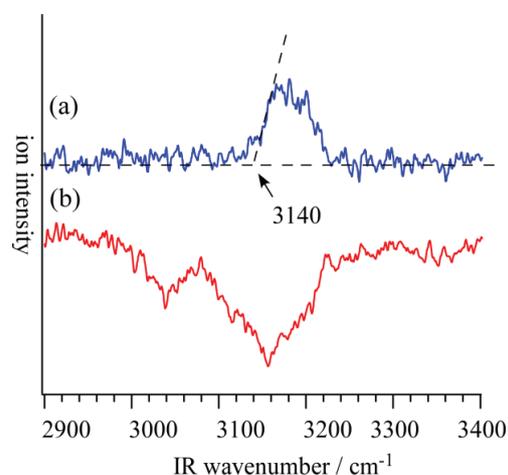


図5. C4A-(H₂O)₁の(a)IRPDスペクトル (b)IR-UV dip スペクトル