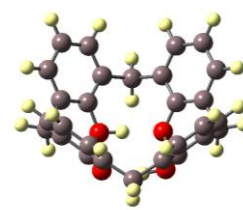


超音速ジェットレーザー分光によるカリックスアレン類似体の ゲスト分子包接構造に関する研究

(広島大院・理¹ PNNL²) O金子翔平¹ 井口佳哉¹ 江幡孝之¹ Sotiris S. Xantheas²

【序論】カリックスアレンはホスト-ゲスト化学における代表的な機能性分子であり、様々なゲスト分子との包接化合物をつくることが知られている。我々の研究室ではこれまでに超音速分子線とレーザー分光を用いて、カリックス[4]アレン(以下 C4A)と種々のゲスト分子とのコンプレックスの包接構造の決定や包接エネルギーを求めてきた。^{1,2}その結果、C4Aはゲスト分子の性質に応じた相互作用で包接コンプレックスを形成することがわかった。今回我々はこれまでよりも高い温度で気化させることで新たな分子種の



C4A

スペクトルを得た。本研究では C4A 二量体およびレゾルシノールをメチレンで環状につないだ構造の C-メチルカリックス[4]レゾルシニアレン(C-methyl C4R)とそのゲスト分子包接コンプレックスについて測定した結果について議論する。

【実験】C4A および C4R をポリイミド製のパルスノズルに装填し、約 200°C に加熱気化させ、ゲスト分子とキャリアガス (Ne や He) との混合ガスを超音速ジェットとして噴射した。波長可変紫外レーザーや赤外レーザーを照射し、電子スペクトル、赤外スペクトル(赤外紫外二重共鳴(IR-UV DR)スペクトルおよび赤外光解離(IRPD)スペクトル)を測定した。また並行して量子化学計算(M05-2X/6-31+G* および MP2/aug-cc-pVDZ)を行ない、安定構造と赤外スペクトルを求め、実験との比較を行なった。

【結果・考察】・C4A 二量体

図 1 に示すのはノズル温度を 140°C で測定した C4A とノズルを 200°C にして測定した C4A 二量体の S₁-S₀ LIF スペクトルである。C4A 二量体の電子スペクトルは、C4A の 0,0 バンド 35357 cm⁻¹ より

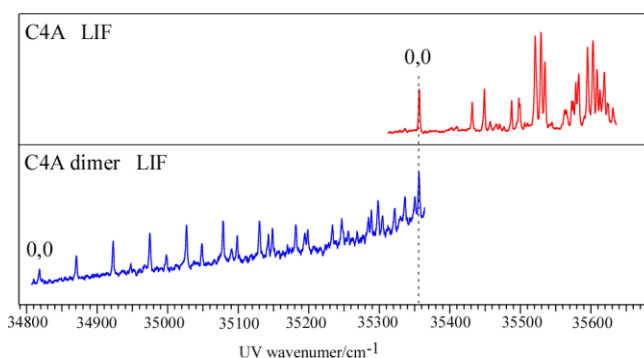


図 1. C4A と C4A dimer の電子スペクトル

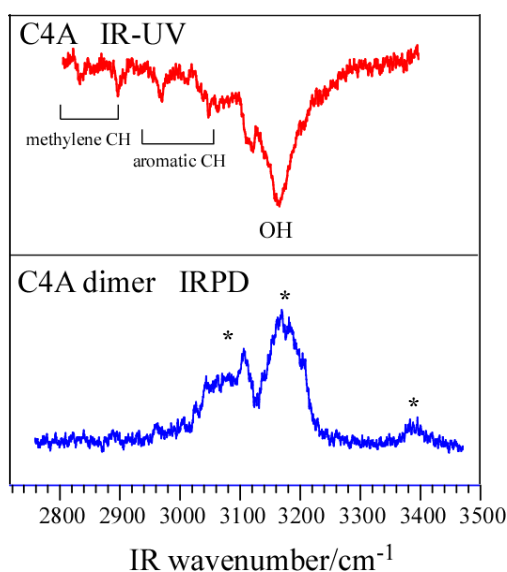
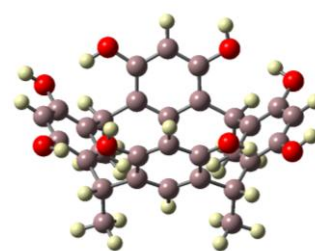


図 2. C4A と C4A 二量体の赤外スペクトル

も低波数の 34819 cm^{-1} を原点として約 50 cm^{-1} の間隔のプログレッションが強く現れる。図2に示すのは C4A の IR-UV DR 分光法による赤外スペクトルと C4A 二量体の IRPD 分光法による赤外スペクトルである。C4A の赤外スペクトルは4つの水素結合した OH 基のうち赤外活性な縮重振動が 3160 cm^{-1} を中心にブロードに現れており、C4A の構造をよく特徴づけている。一方、C4A 二量体のスペクトルを見てみると 3070 cm^{-1} と 3380 cm^{-1} に新たな OH 伸縮振動が現れている。これらのことから我々は C4A 二量体は二つの C4A の OH 部分が相互作用するような構造（互いの OH 部分が向き合うような構造や二つの C4A が重なった構造）をとるのではないかと予測した。

・ C-methyl C4R

図3に示すのは C-methyl C4R の LIF による電子スペクトルである。 35340 cm^{-1} から 35490 cm^{-1} の間に4本のシャープなバンドが現れている。これらはレゾルシノールの 0,0 バンドよりも低波数側に現れており、レゾルシノールとは異なる分子種である。また、赤外分光の結果、これらのバンドは同じコンフォーマーのものであると予測される。図4に示すのは C-methyl C4R の IR-UV DR 分光法による赤外スペクトルである。 3660 cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動が見られ、このバンドは拡大するとショルダーがかかっており、2本のバンドであることがわかる。 3660 cm^{-1} という数値はフェノールの OH 伸縮振動とほぼ同じで、レッドシフトをしていないことから C-methyl C4R は OH 基が互いに水素結合していない構造をとるものと考えられる。また、この OH 伸縮振動のバンドの形状はレゾルシノールのもものと酷似しているが、



C-methyl C4R

さらに低波数側の振動を見ても、メチレン基の振動を確認することができ、赤外スペクトルからもレゾルシノールとは異なるものであることがわかる。しかし、メチル基を持つ別の熱分解生成物が検出されている可能性もあり、今後さらにレーザー脱離法や量子化学計算などを用いて詳細なデータを得る必要がある。

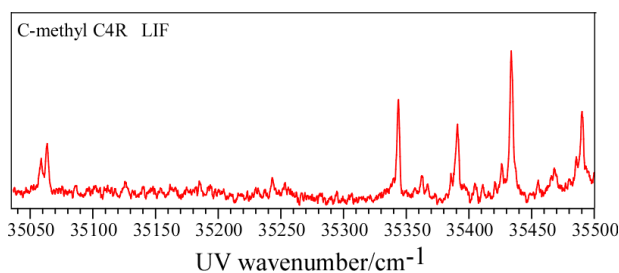


図3. C-methyl C4R の電子スペクトル

さらに低波数側の振動を見ても、メチレン基の振動を確認することができ、赤外スペクトルからもレゾルシノールとは異なるものであることがわかる。しかし、メチル基を持つ別の熱分解生成物が検出されている可能性もあり、今後さら

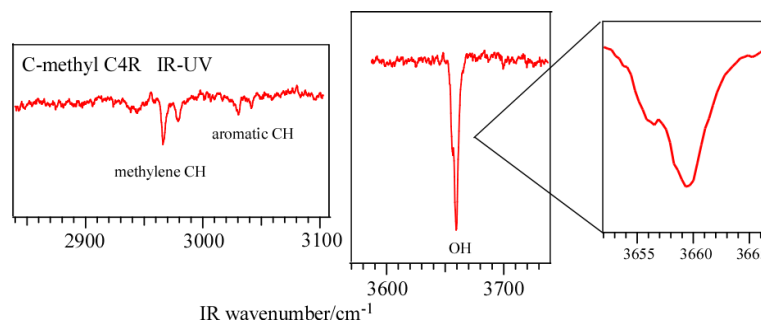


図4. C-methyl C4R の赤外スペクトル

[References]

- 1) Hontama, N.; Inokuchi, Y.; Ebata, T.; Dedonder-Lardeux, C.; Jouvet, C.; Xantheas, S. S. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 2967–2972.
- 2) Ebata, T.; Hontama, N.; Inokuchi, Y.; Haino, T.; Apra, E.; Xantheas, S. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 4569.