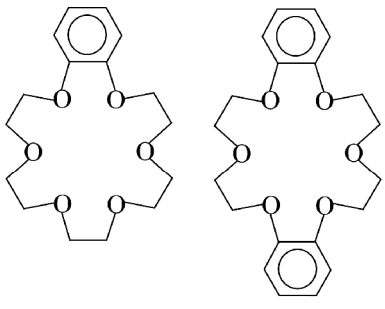
1F1a

レーザー分光を用いた超音速ジェット中 Benzo-18-crown-6-ether と Dibenzo-18-crown-6-ether のコンフォマーと水和構造の研究

（広島大院理）○日下良二・井口佳哉・川崎謙司・江幡孝之

【序】クラウンエーテル類は金属イオンなど様々なゲスト分子を選択的に捕捉するということが知られている。しかし、分子レベルでどのようにゲスト分子を捕捉しているのかを明らかにした例はほとんどない。そこで我々は、超音速ジェットを用い benzo-18-crown-6-ether (B18C6)および dibenzo-18-crown-6-ether (DB18C6)（右図）の水和クラスターを生成し、各種レーザー分光を適用することにより、これらの分子のコンフォメーションおよび水分子捕捉（水和）構造について研究を行った。



【実験】試料をポリイミド製のパルスノズル先端部に装填し、加熱気化させ、ヘリウム/水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 B18C6、DB18C6 単体、およびこれらの水和クラスターに対しレーザー誘起蛍光(LIF)分光、UV-UV ホールバーニング分光、IR-UV 二重共鳴分光を行うことにより、それらの電子スペクトルと赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】B18C6、DB18C6 単体およびそれらの水和クラスターの LIF スペクトルには、いずれも 35100-36900cm^{-1} の領域においてシャープな振電バンドが多数現われた。それぞれの振電バンドをモニタして測定したホールバーニングスペクトル、および IR-UV 二重共鳴スペクトルより分子種の帰属を行った。その結果、B18C6、DB18C6 単体には、それぞれ 4 つ、2 つのコンフォマーが存在すること、B18C6-$(H_2O)_1$、DB18C6-$(H_2O)_1$ クラスターについては、それぞれ 3 つ、1 つの異性体が存在することがわかった。観測した IR-UV 二重共鳴スペクトルを図 1、図 2 に示す。いずれも OH 伸縮領域にバンドが 2 本ずつ現われていることから、水分子を 1 つ捕捉したクラスターの IR スペクトルであることがわかる。また、free の OH 伸縮振動が現れる 3700cm^{-1} 付近にバンドが現われていないことから、水分子の 2 つの OH 基がエーテル酸素に水素結合した構造(bidentate)であることがわかる。B3LYP/6-31+G* により構造最適化して得られた最安定構造も図 1、図 2 に示している。講演では複数の水分子を補足したクラスターの IR スペクトルとその構造についても議論する。

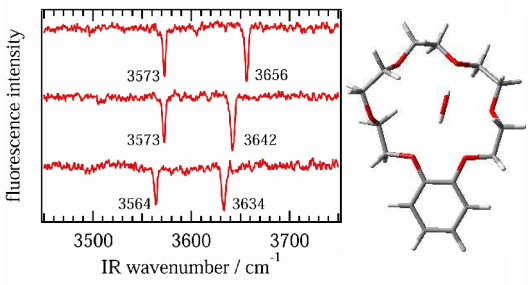


図1 B18C6-$(H_2O)_1$のIR-UV二重共鳴スペクトルおよび実験結果に対応する安定構造

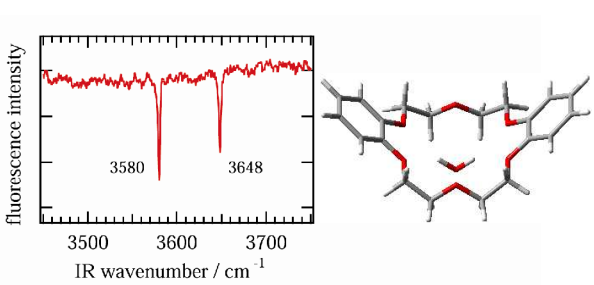


図2 DB18C6-$(H_2O)_1$のIR-UV二重共鳴スペクトルおよび実験結果に対応する安定構造