

包接錯体のレーザー分光

——ホスト・ゲスト錯体の包接機構の分子レベルでの
解明を目指して——

Laser Spectroscopic Study of Encapsulation Complexes in the Gas Phase

—— Molecular Level Understanding of the Encapsulation
Mechanism of Host-Guest Complexes ——

江幡 孝之, 井口 佳哉

Takayuki Ebata and Yoshiya Inokuchi

Laser spectroscopic study has been carried out for host-guest encapsulation complexes formed in supersonic jets and electrospray ionization cold 22 ion trap. The examined hosts include benzene-substituted 18-crown-6-ethers and calix[4]arene, and for the guest species rare gas atoms, neutral molecules and alkali metal cations have been chosen. Various laser spectroscopic methods are applied: for the neutral complexes the electronic spectra are observed by laser-induced fluorescence (LIF), mass-selected resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) and ultraviolet-ultraviolet hole-burning (UV-UV HB) spectroscopy. The vibrational spectra are observed by infrared-ultraviolet double resonance (IR-UV DR) and fragment detected infrared photodissociation (IRPD) spectroscopy. For the ionic complexes, ultraviolet photodissociation (UVPD) and IR-UV DR spectroscopy has been applied. The obtained results are analyzed by density functional theory and first principles electronic structure calculations. We discuss how the host molecule changes its conformation or which conformer is preferred for forming stable encapsulation complex as well as the key interactions, leading to the molecular recognition.

Keywords: functional molecules, host-guest complex, supersonic jet, electrospray ion trap, laser spectroscopy, crown ether, calixarene, quantum chemical calculation

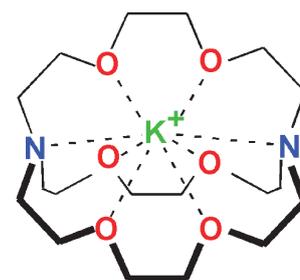
1. はじめに

超分子 (Supra molecules) は、ファンデルワール力、水素結合、配位結合等の非共有結合で結ばれた分子集合体であり、これらの比較的弱い結合で高次構造を形成し特異な機能を発現する。超分子化学の概念は、クリプタンドの合成に成功したジャンマリー・レーンによって提唱され¹、彼はクラウンエーテルを発見したチャールズ・ペダーセン²とともに1987年にノーベル賞を受賞した。クラウンエーテル、クリプタンド、カリックスアレン、シクロデキストリンは超分子化学研究のなかでも初期から盛んに研究が行われてきた包接化合物の host 分子である³⁻¹¹。包接化合物は、内部に籠状の空間 (空孔, cavity) を持つ host 分子に、その空孔の形状と大きさが適合する分子種 (guest 分子) が包接された構造を持つ複合分子である。酵素反応で見られるように、host-guest 分子をそれぞれ設計することで単体分子では見られない新しい機能の発現や、規則性を持つより巨大な超分子や自己組織化分子の生成が可能となる。host の持つ空孔の大きさは合成時点であらかじめ設計・予測できる

が、もう一つ重要で予測しにくい因子が host 分子のもつ柔軟性である。この柔軟性により host 分子は、空孔の形を変えて大きさや形の異なった guest 種を取り込み、包接時の分子認識が生じる。この柔軟性により host 分子は

室温溶液中において可能な様々な平衡構造をとり、それらの間を行き来している。この揺らぎは室温溶液中で観測される各種スペクトルをブロードにする等の問題を生じさせる。また、溶媒効果を検討する際に、比較対象となる溶媒のない条件での包接錯体の構造を調べることも必要である。

このような問題を解決する方法として、超音速ジェット法やコールドイオントラップ法による分子冷却が挙げられる。これらは、気相の孤立分子、分子間錯体 (コンプレックス) またそれらのイオンを極低温に冷却して生成するこ



$K^+@[2,2,2]$ -cryptand

とができる方法である。これらの方法を用いて極低温下で構造が規定された裸のホスト分子やゲスト種を取り込んだ包接錯体、さらにそれらに溶媒分子が付着した錯体等を生成させ、種々のレーザー分光と理論計算により各分子種の分子構造が決定できる。解析した結果をもとに、host 分子が guest 種を取り込む前後でどのように構造を変化するか、さらにその包接錯体に溶媒分子を付着させた構造を調べることで、気相と凝集相での包接機構や分子認識の違いを分子レベルで解明することが出来る。我々の研究グループでは、そのような発想のもとで包接化合物を超音速分子線やコールドイオントラップ法で気相極低温の分子や分子イオンを生成し、気相条件で host 分子が guest 種を取り込む際の構造変化や host-guest 錯体の結合エネルギーについて、レーザー分光と量子化学計算により研究を行ってきた¹²⁻²⁰。host 分子としてカリックス[4]アレン (C4A)、ベンゾ-18-クラウン-6-エーテル (B18C6) およびジベンゾ-18-クラウ

ン-6-エーテル (DB18C6) を選び、これら host 分子が、希ガスや様々な中性分子、そしてイオン等の guest 種を取り込んだ包接構造や包接機構に関する研究を行ってきた。研究はまだ道半ばであり、今回述べる研究成果は現時点での progress report として理解していただけると幸いである。

2. 実験および理論計算

2.1 実験

超音速分子線レーザー分光は、真空中に内部温度が極低温に冷却された気相孤立分子や分子間錯体(コンプレックス)を超音速分子線中に生成し、それらに各種線形・非線形レーザー分光を行う。Figure 1 (a) に超音速分子線レーザー分光の概略図を示す。超音速分子線は、対象とする試料をパルスノズル中で気化し数気圧の希ガスに希釈した後、1 mm 程度の小径を通して $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr の真空中に超音速ジェットとして噴出する。気体分子は断熱自由膨張過程

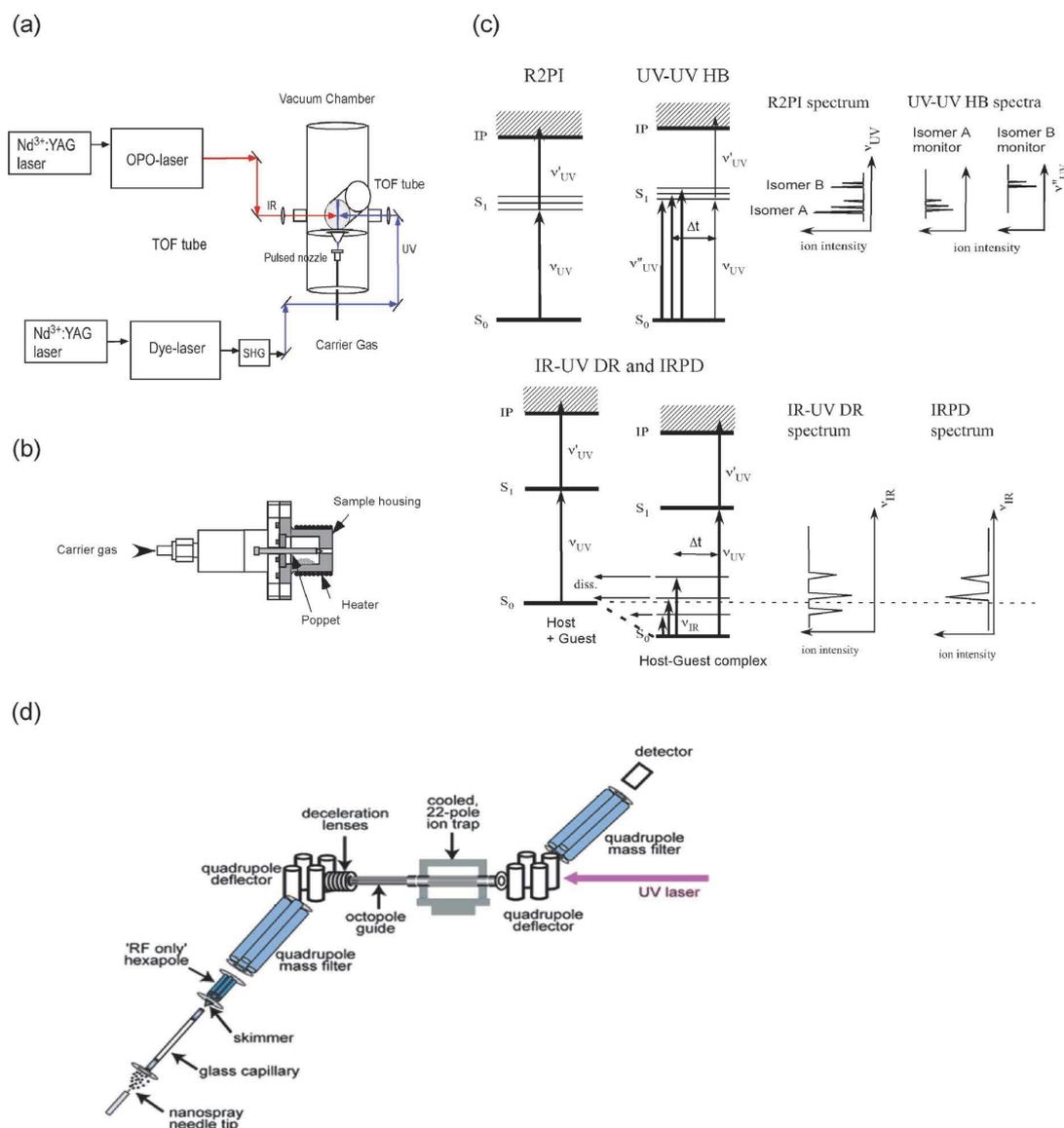


Figure 1. (a) Experimental setup of the supersonic beam and IR-UV DR spectroscopy. (b) High temperature pulse nozzle. (c) Laser spectroscopic methods used in this study: (upper trace) UV spectroscopy and (lower trace) IR spectroscopy. (d) Experimental setup of electrostatic ionization/cold 22-pole ion trap. Figure taken from Ref. 25.

中での希ガスとの非弾性衝突により内部温度が数 K に冷却される。本研究で対象とする分子は、分子量が 250~400 と大きく高い融点を持つ揮発性分子である。これらを安定に気化するパルスノズルを Figure 1 (b) に示す²¹。このパルスノズルは市販のパルスノズル (ジェネラルバルブ, Series 9) の先端に小穴のあいたポリイミド製の試料室を設け、その部分を約 200°C に加熱し試料を気化する。パルスノズルから延びたポペットを電磁バルブで前後することにより 1 mm の小穴を開閉し、100~200 μ s の時間幅で真空槽に噴出させパルス超音速ジェットとする。さらにスキマーを用いて中心部分を抜き出し超音速分子線を得る。生成した分子線中の試料の内部温度が数 K と極低温状態になっているために、ホットバンドが除かれた単純化した電子振動スペクトルが得られる。ただし、濃度が 10^{10-11} molecules/cm³ と低いために高感度レーザー分光手段が必要である。用いる高感度レーザー分光 (Figure 1 (c)) は、レーザー誘起蛍光 (Laser Induced Fluorescence, LIF) 法、共鳴多光子イオン化 (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization, REMPI) 法、紫外-紫外ホールバーニング (Ultraviolet-Ultraviolet Hole-Burning, UV-UV HB) 法²²、赤外-紫外二重共鳴 (Infrared-Ultraviolet Double-Resonance, IR-UV DR) 法²³、赤外解離分光 (Infrared Photodissociation, IRPD) 法¹⁸ である。これらに飛行時間型 (Time-of-Flight, TOF) 質量選別法等を組み合わせ分子種を選別して、電子、赤外スペクトルを観測する。

エレクトロスプレーイオン化 (Electrospray ionization, ESI)・コールド 22 極子イオントラップ (Cold 22-pole ion-trap)²⁴ は、ESI で生成した分子イオンを極低温にしてトラップし、種々のレーザー分光を行う装置である。装置の概略を Figure 1 (d) に示す。メタノール溶液中に溶かした host 分子と金属イオンを ESI でイオン化し、キャピラリー通過後六極子でイオンを収束させ第 1 の四極子マスフィルターで目的イオンを選別する。その後ベンダーで直角に曲げた後 4 K に冷やした 22 極子イオントラップに蓄積する。イオンは 22 極子イオントラップ中に満たされた He 気体と衝突し極低温に冷却される。イオンの内部温度は観測した電子スペクトルのホットバンド強度から約 10 K と見積もられた。波長可変紫外レーザーでトラップしたイオンを電子励起し、一部解離したイオンを第 2 の四極子マスフィルターで選別し検出する。解離イオンを検出しながらレーザー光の波長を掃引することで電子スペクトルに対応する紫外光解離 (UVPD) スペクトルが観測される。また、紫外光に対し同軸反対方向から赤外レーザーを導入し赤外-紫外二重共鳴スペクトルを観測する。

2.2 理論計算

B18C6, DB18C6 のコンフォメーションとそれらの host-guest 包接錯体の安定構造は、まず分子力場計算 (MMFF94s) を用いたモンテカルロシミュレーションで初期構造サン

リングを行い、次に得られた構造を Gaussian 03 プログラムパッケージ²⁵を用いた密度汎関数 (Density functional theory, DFT) 法で最適化した。汎関数には B3LYP および M05-2X を、基底関数には 6-31+G* を採用した。求めた最適化構造について同じ計算レベルで基準振動計算を行った。得られた各基準振動の振動数にスケーリング因子 (OH 伸縮振動には 0.9744, CH 伸縮振動には 0.9524) をかけ、観測した赤外スペクトルと比較した。また、励起電子状態エネルギーを時間依存密度汎関数 (Time-Dependent Density functional theory, TD-DFT) を用いて求め、観測値と比較した。一方、C4A の包接化合物は、分散力が重要な分子間力として寄与するため、パシフィックノースウエスト国立研究所 (Pacific Northwest National Laboratory, PNNL) の Sotiris S. Xantheas 博士との共同研究により、第 1 原理から出発した計算を行った。計算は二次摂動を取り入れた Møller-Plesset (MP2)/aug-cc-pVDZ レベルの計算を用いた。希ガス (Ar) を guest とした場合は、分散力がより重要となるので、CCSD (Coupled-Cluster Singles and Doubles with perturbative estimate of triple excitations (CCSD (T))) 計算を、より高い基底関数 aug-cc-pVnZ (n = D, T, Q) を用いて行った。結合エネルギーは BSSE (Basis set superposition error) correction を考慮して求めた。

3. クラウンエーテルの包接化合物

クラウンエーテルは、環を形成する負電気を帯びたエーテル酸素が金属イオンやアンモニウム塩のようなプラスの電荷を持ったイオンを捕捉する。この性質を利用して、有機溶媒中に不溶性のイオン性試薬を有機相中の化合物と反応させることができる相間移動触媒として利用される。クラウンエーテルにはいろいろな環サイズのものがあり、溶液中では異なった環サイズのクラウンエーテルが guest 種のサイズを選別する。つまり、環が大きいクラウンは大きなイオンが、小さなクラウンには小さなイオンが適合するという性質を持つ。液相では、Li⁺, Na⁺, K⁺ の順番でそれぞれ 12, 15, 18 員環のクラウンに最も相性がよいことが報告されている²⁶⁻³¹。しかしながら、溶液でのこの相性関係は気相では異なっている。水溶液中で最も相性が良いとされているのが [K⁺@18-クラウン-6-エーテル (18C6)] であるが、気相では 18C6 と最も結合エネルギーが大きいアルカリ金属イオンは、K⁺ ではなく Li⁺ である³²⁻³⁵。このように、水和がアルカリイオンの包接に重要な役割を果たしていることが示唆されている^{36,37}。

これら包接化合物の guest 種包接の原動力になっているのが、分散力、双極子-双極子、水素結合、静電力などの非共有結合である。非共有結合の相互作用のエネルギーや溶媒和エネルギーはほぼ室温の熱エネルギーに等しいため、包接化合物はこれらの微妙なバランスにより形成されている。また、エーテル環はたわみやすく、コンフォメーションを

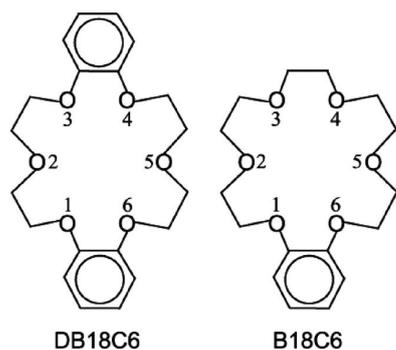


Figure 2. (Left) Dibenzo-18-Crown-6 (DB18C6) and (Right) Benzo-18-Crown-6 (B18C6).

変え guest 分子をより良く包接することができる。超音速分子線や ESI 極低温イオントラップとレーザー分光の組み合わせで、そのような微妙なバランスで形成される包接化合物を研究することが出来る。包接化合物を極低温に冷却し、孤立状態から始まり溶媒分子数を段階的に増やしたコンプレックスの構造や結合エネルギーを分子レベルで研究することができる。そこで、DB18C6 および B18C6 の host 分子 (Figure 2) が、どのようにクラウン環を変形させながら中性分子やイオン等の guest 種を包接するかについて、レーザー分光実験結果と量子化学計算による構造計算と比較し、包接構造と host-guest 間に働く分子間力について議論する。

3.1 クラウンエーテルの中性 guest 分子の包接構造

3.1.1 ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル (Dibenzo-18-Crown-6, DB18C6)^{12,13,15}

Figure 3 (a) にジェット冷却した DB18C6 およびその水和クラスター (DB18C6-(H₂O)_n) の S₁-S₀ 遷移のバンド原点

付近の LIF スペクトルを示す。

Figure 3 (b-h) は、LIF スペクトル中の各バンドをモニターして得た UV-UV HB スペクトルである。これらのスペクトルと IR-UV DR スペクトルの観測から、バンド **m1**, **m2** が DB18C6 単体, バンド **a-f** が DB18C6-(H₂O)_n に帰属できる。バンドの持つ特徴としては、

- ① バンド **m1** は single peak であるが、バンド **m2** は 5 cm⁻¹ の間隔をもつ 2 本のバンドに分裂している。
- ② DB18C6-(H₂O)_n のバンド **a-e** が単体のバンドよりも高波数に位置し、各バンドが **m2** と同様に 5 cm⁻¹ の間隔で 2 本に分裂している。

が挙げられる。5 cm⁻¹ の電子遷移のバンドの分裂は、DB18C6 中の二つのベンゼン環のエキシトン分裂であり、次に述べる B18C6 では見られない。エキシトン分裂は二つのベンゼン環が同じ環境を持つ対称性が必要である。具体的には、C_i, C₂ または C_{2v} の対称性が要求される。さらに、Figure 4 に LIF スペクトル中に現れた **m1**, **m2**, **a** の各バンドをモニターして観測した CH 伸縮振動領域の IR-UV DR スペクトルを示す。3000~3100 cm⁻¹ 領域のバンドがベンゼン環の CH 伸縮、2800~3000 cm⁻¹ 領域のバンドがクラウン環の CH 伸縮振動である。これら 3 つのスペクトルから、単体の分子種 **m1**, **m2** はクラウン環の構造が比較的似ているが、一方 1 水分子がついた 1:1 コンプレックス **a** はクラウン環の構造が単体 **m1**, **m2** と異なることを示している。

分子力場計算³⁹と密度汎関数計算 (M05-2X/6-31+G*) から求めた DB18C6 の安定構造を Figure 5 に示した。Figure 5 (a) は最安定から 700 cm⁻¹ 以内のコンフォーマー, (b) は C_i 対称性を持つコンフォーマーと C_{2v} 対称性を持つ boat 型コン

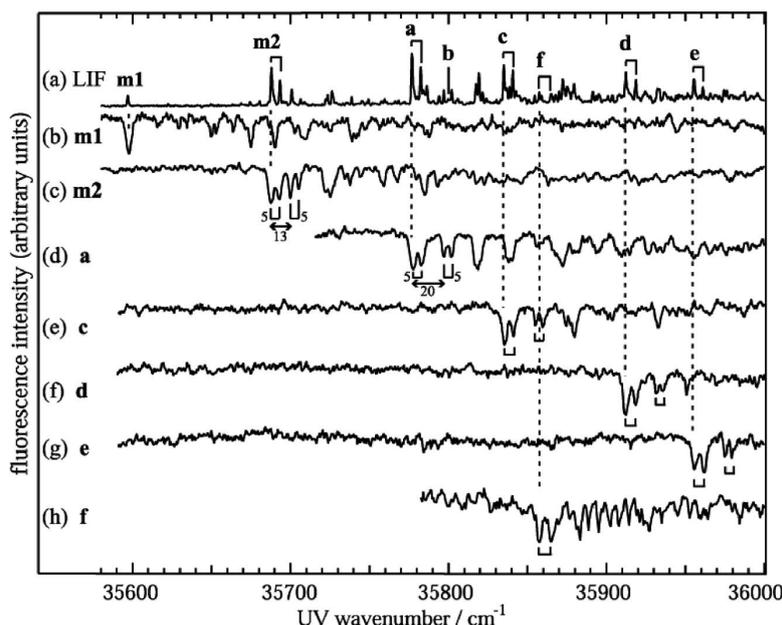


Figure 3. (a) LIF spectrum of jet-cooled DB18C6 and its hydrated complexes. (b-h) UV-UV HB spectra measured by monitoring bands **m1**, **m2**, **a**, and **c-f** in the LIF spectrum, respectively. The numbers in (c) and (d) show the energy interval (cm⁻¹) in the corresponding regions. Figure reproduced by permission of the PCCP Owner Societies (Ref. 12).

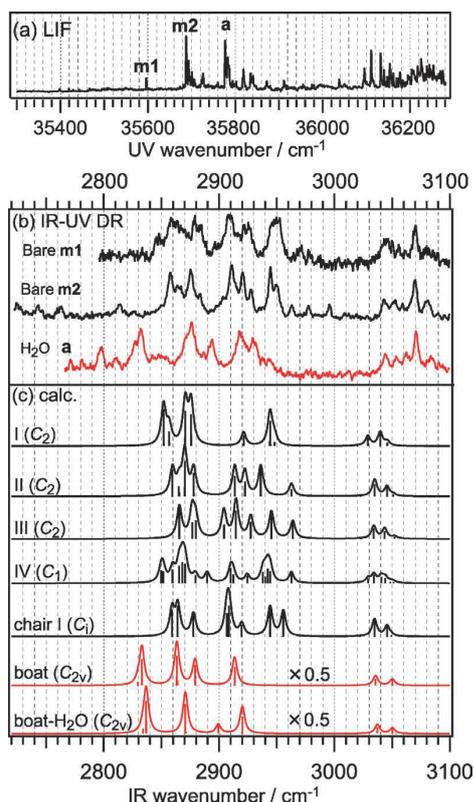


Figure 4. (a) LIF spectrum of bare DB18C6 (**m1** and **m2**) and DB18C6-H₂O (species **a**). (b) IR-UV DR spectra of **m1**, **m2**, and **a**. (c) Calculated IR spectra of optimized bare DB18C6 and DB18C6-H₂O at M05-2X/6-31+G* level. The optimized geometries are shown in Figure 5. Figure reproduced by permission of the PCCP Owner Societies (Ref. 15).

フォーマー, (c) は DB18C6-(H₂O)₁ で最も安定な boat 型コンフォーマーが示してある。Figure 4 (c) に, 各コンフォーマーについて計算でもとめた赤外スペクトルを示した。全体を

見ると, boat 型 DB18C6 および boat 型 DB18C6-(H₂O)₁ の CH 伸縮振動の振動数は他のコンフォーマーに比べ低い。実験で測定した DB18C6-(H₂O)₁ の分子種 (バンド) **a** の CH 伸縮振動は boat 型 DB18C6-(H₂O)₁ で予測される赤外スペクトルと良く一致している。この赤外スペクトルの一致と, 最安定構造であること, そして C_{2v} 対称性をもつことから, 分子種 **a** が boat 型 DB18C6-(H₂O)₁ 構造であると決定した。また, この構造では DB18C6 が H₂O に対して水素結合受容体として働いており, 芳香族分子が水素結合の受容体となる構造では電子スペクトルが高波数シフトを示すことも一致している。一方, 二つの単体 **m1**, **m2** は, CH 伸縮振動と Figure 5 右の部分に示す TD-DFT 計算による電子遷移エネルギーと観測した電子スペクトルとの比較から, それぞれ **m1** がコンフォーマーIV, **m2** がコンフォーマーIIであると決定した。

これらの結果より, DB18C6 は単体では IV, II の構造をとるが, 水分子を取り込むと boat 型に変形することが明らかになった。boat 型構造に内包された水分子は, bifurcate・bidentate 型水素結合で著しく安定化する。このような構造変化は, 同様な水素結合構造を形成するアンモニア分子を guest とした場合にも見られるが, bidentate 型水素結合を形成しないメタノールやアセチレン等を guest としてコンプレックスを形成する場合, DB18C6 は IV, II の構造から変化しないことが分かった。つまり, DB18C6 は bidentate 型水素結合する guest 分子に対しては構造変化して内部に取り込み, そうでない guest 分子に対しては構造を保ったままコンプレックスを形成するという一種の分子認識を示すことが明らかになった。

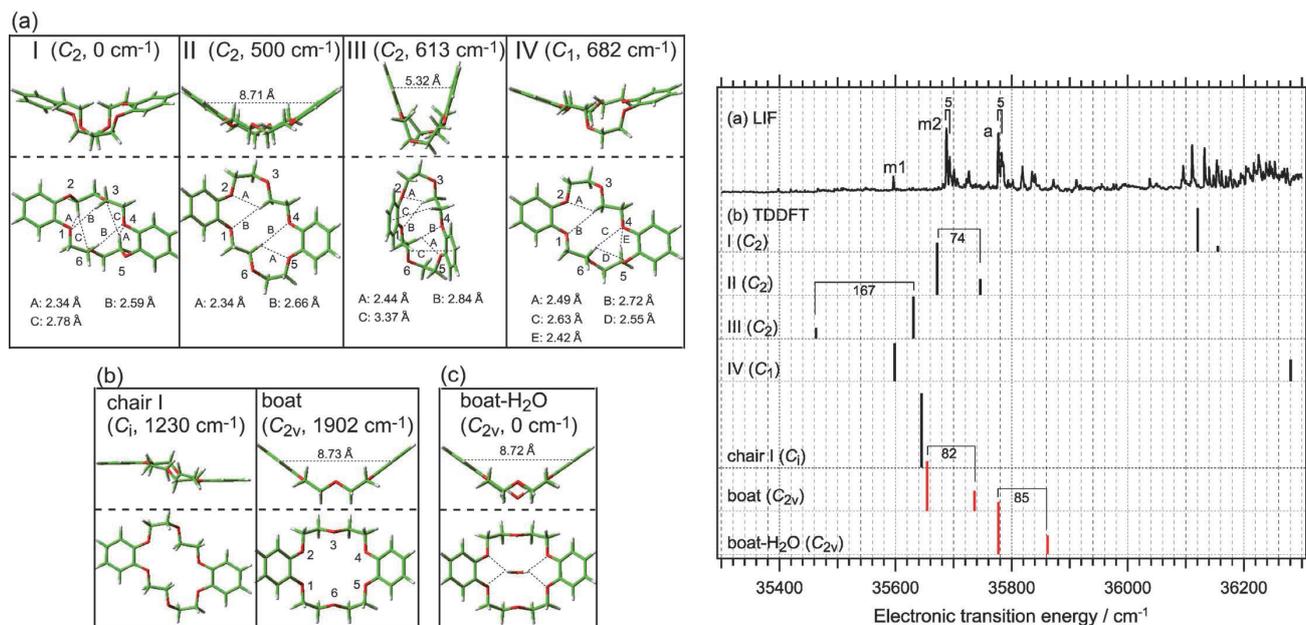


Figure 5. (Left) Optimized structures of bare DB18C6 and DB18C6-H₂O. (a) four most stable structures of bare DB18C6, (b) bare DB18C6 (chair I and boat), and (c) DB18C6-H₂O (boat-H₂O). Relative energies with respect to the most stable structure are displayed in cm⁻¹ unit. The distances of CH...O, CH... π and π ... π are also indicated. (Right) (a) LIF spectrum of bare DB18C6 and DB18C6-H₂O. (b) S₁-S₀ and S₂-S₀ electronic transition energies (bar graph) obtained by TDDFT calculations at the M05-2X/6-31+G* level. Figure reproduced by permission of the PCCP Owner Societies (Ref. 15).

DB18C6-(H₂O)_n ($n > 1$) コンプレックスは, boat 型 DB18C6-(H₂O)₁ 構造が基礎になって水分子の水素結合ネットワークを形成していく。Figure 6 (a-f) に, Figure 3 の LIF スペクトルに現れたバンド a-f をモニターして得た DB18C6-(H₂O)_n の OH 伸縮振動領域の赤外吸収 (IR-UV DR) スペクトルを示す。現れた OH 伸縮振動のバンド本数から Figure 6 (a, b) が $n = 1$ の 2 つの異性体, (c) が $n = 2$, (d) が $n = 3$, (e, f) が $n = 4$ の 2 つの異性体によるものと帰属される。Figure 6 には, 観測した赤外スペクトルを最も良く再現する DB18C6-(H₂O)_n の安定構造と各安定構造の赤外スペクトルを Figure 5 の各赤外スペクトルの下に棒グラフ (青) で示してある。ただし, 構造 4W-1 は, 赤外スペクトルから推定した構造であり, 計算では安定構造として得られてはいない。

DB18C6-(H₂O)₁: Figure 6 上 (a, b) の $n = 1$ のどちらのスペクトルにも 2 本の OH 伸縮振動がほぼ同じ強度で現れている。気相の水分子の OH 伸縮振動の振動数³⁹は $\nu_{\text{sym}} = 3652 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{antisym}} = 3756 \text{ cm}^{-1}$ なので, どちらのバンドも約 100 cm^{-1} 振動数低下している。このことより, DB18C6-(H₂O)₁ では水分子の両水酸基がエーテル酸素に水素結合している

ことが分かる。Figure 6 下に計算で求めた各コンプレックスの構造を示す。DB18C6-(H₂O)₁ の二つの包接構造 ((a) 1W-1, (b) 1W-2) は赤外スペクトルからの予測と合致し, 水分子が boat 型 DB18C6 の両端のベンゼン環に近接したエーテル酸素 (1, 6 および 3, 4) に bidentate 的^{38,39}に水素結合していることが分かる。最も安定な 1W-1 異性体では, 水分子の水酸基はベンゼンに近接した一方のエーテル酸素に直接向かず, 2 つのエーテル酸素の中間方向に向いた bifurcated 型の水素結合構造をとっている。このような構造は, 2 つのエーテル酸素 (1, 6 および 3, 4) の孤立電子対が, それぞれの原子の中間の位置に張り出すためであると考えられる。一方, 片方の酸素原子に直接水素結合するタイプの構造 (1W-2) は OH 伸縮振動の振動数低下も小さく 1W-1 に比べて水素結合強度が弱い。実際, LIF スペクトルのバンド b 強度はバンド a に比べかなり小さい。

DB18C6-(H₂O)₂: Figure 6 上 (c) の DB18C6-(H₂O)₂ コンプレックスの赤外スペクトルでは, 3562 cm^{-1} と 3623 cm^{-1} に bidentate 型水分子の対称, 逆対称 OH 伸縮振動 (ν_{sym} , ν_{antisym}) が, また 3401 cm^{-1} と 3716 cm^{-1} に, それぞれ single ドナー-OH と自由 OH 伸縮振動が現れている。このこ

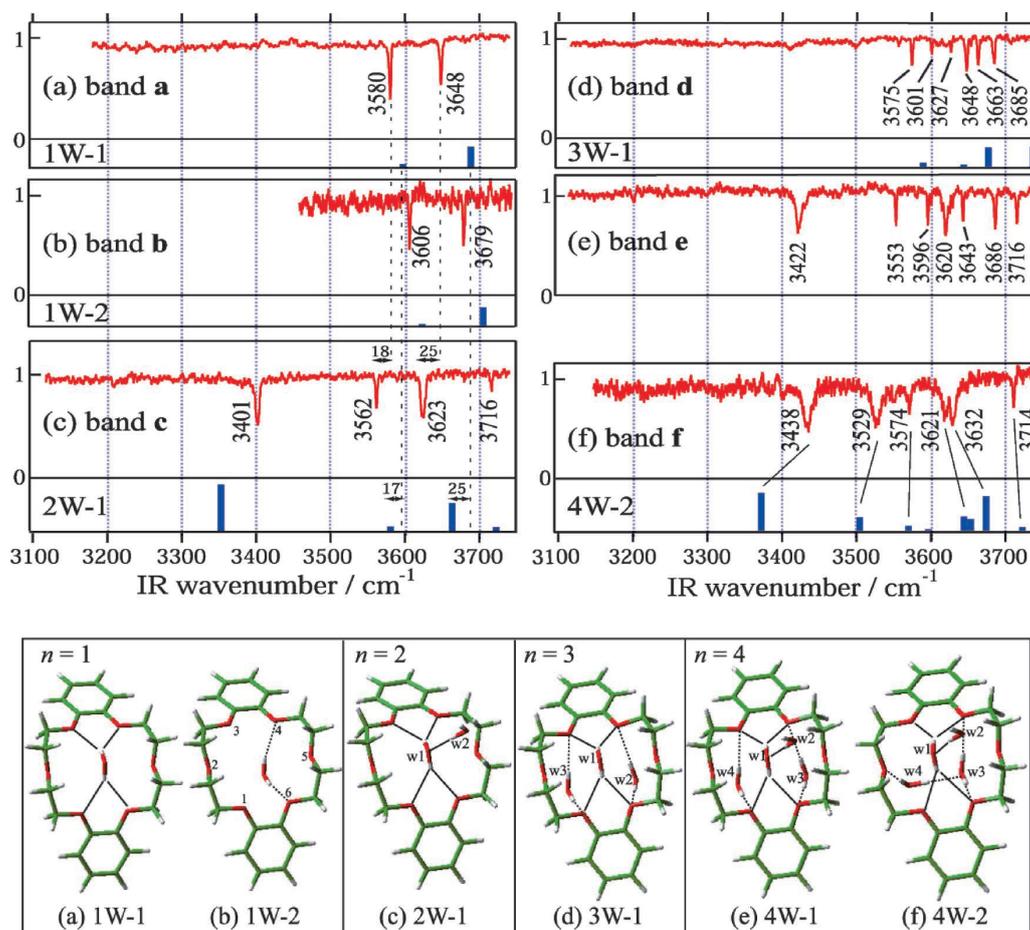


Figure 6. (Upper) (a-f) IR-UV DR spectra of DB18C6-(H₂O)_n measured by monitoring bands a-f in the LIF spectrum, respectively. Sticks under the IR-UV DR spectra denote the calculated IR spectra at the optimized structures. (Lower) Geometric features deduced from the analysis of the IR-UV DR spectra in the OH stretching region of species a-f of the DB18C6-(H₂O)_n complexes. Figure reproduced by permission of the PCCP Owner Societies (Ref. 13).

とから, $\text{DB18C6-(H}_2\text{O)}_2$ コンプレックスは, 1W-1 型の $\text{DB18C6-(H}_2\text{O)}_1$ コンプレックスの水分子 (w1) に 2 つ目の水分子 (w2) が水素結合の供与体となった 2W-1 (Figure 6 下 (c)) の構造と考えることができる。注目すべきことは, w2 が水素結合すると, w1 の DB18C6 への供与性がより強くなり, OH 伸縮振動の振動数がさらに低下していることである。また, w2 のドナー OH の振動数 3401 cm^{-1} は水 2 量体のドナー側 OH の伸縮振動 3530 cm^{-1} に比べ⁴⁰ 著しく低下している。計算で得られた構造について電荷密度を解析した結果, boat 型の DB18C6 に内包された水分子 (w1) の酸素原子が, 気体の水分子に比べより大きく負の電荷を帯びていることが分かった。この負の帯電が 2 つ目の水分子 (w2) に水素結合しやすい状況を作り, さらに w2 が水素結合形成すると w1 の分極がより誘起されたと考えることができる。**DB18C6-(H₂O)_{n>2}**: $\text{DB18C6-(H}_2\text{O)}_{n>2}$ コンプレックスは,

$\text{DB18C6-(H}_2\text{O)}_2$ と同様に 1W-1 型の $\text{DB18C6-(H}_2\text{O)}_1$ コンプレックスを基軸として成長していく。Figure 6 上 (d) に示した $\text{DB18C6-(H}_2\text{O)}_3$ コンプレックスの赤外スペクトルに現れているバンドは, 3 つの水分子がすべて bidentate 型で水素結合していることを示唆しており, 3W-1 (Figure 6 下 (d)) の構造をとるものと考えられる。さらに $\text{DB18C6-(H}_2\text{O)}_4$ では, 2W-1 や 3W-1 を基礎として水素結合ネットワークが成長した構造 (4W-1, 4W-2) をとることが分かる。

3.1.2 ベンゾ-18-クラウン-6-エーテル (Benzo-18-Crown-6, B18C6)^{12,14}

B18C6 の $\text{S}_1\text{-S}_0$ LIF スペクトルを Figure 7 上 (a) に示す。UV-UV HB スペクトルの観測から, バンド **M1**, **M2**, **M3**, **M4** が B18C6 の異なったコンフォーマーのバンド原点であることが分かった。特にコンフォーマー **M1** が, 他と比べて電

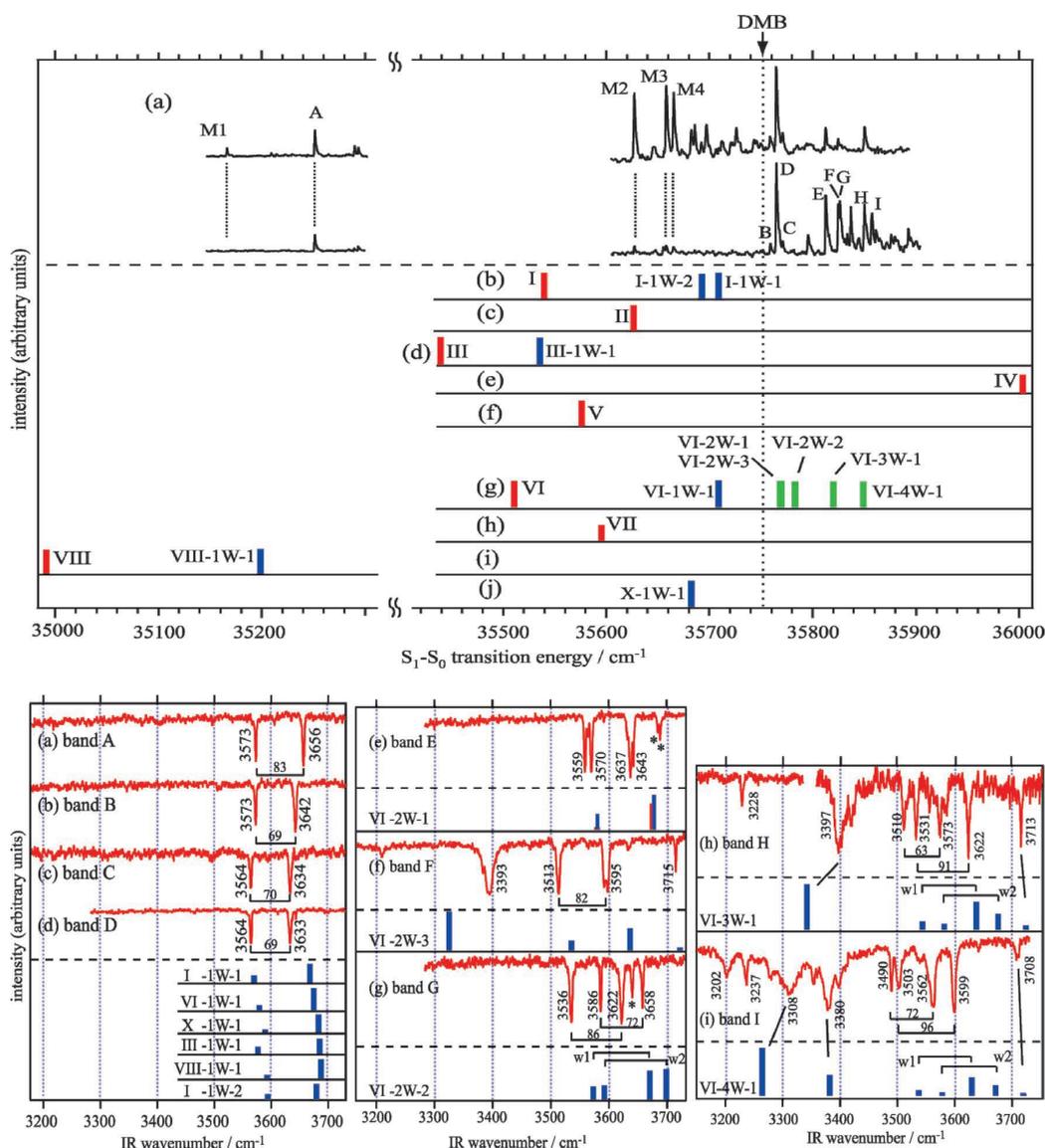


Figure 7. (Upper) (a) LIF spectra of jet-cooled B18C6 and its hydrated complexes obtained without and with adding water vapor. (b–j) TDDFT calculated $\text{S}_1\text{-S}_0$ transition energies of the structures given in Figure 8. The red, blue, and green bars correspond to bare B18C6, $\text{B18C6-(H}_2\text{O)}_1$, and $\text{B18C6-(H}_2\text{O)}_{2-4}$, respectively. (Lower) IR-UV DR spectra (red) obtained by monitoring each band in the LIF spectrum. Also shown are the calculated IR spectra (blue) of the structures shown in Figure 8. Figure reproduced by permission of the PCCP Owner Societies (Ref. 14).

子遷移エネルギーが 500 cm^{-1} 低い領域に現れている。クラウン環にベンゼンを導入するとベンゼン環の π 電子の共役がクラウン環に広がることにより、クラウン環がたわみにくくなると考えられる。DB18C6 のコンフォーマー数が 2 であったのに対して、B18C6 ではコンフォーマー数が 4 と多いのは、ベンゼン環が少ない B18C6 が DB18C6 よりもたわみやすいためである。Figure 7 下に示した IR-UV DR スペクトルか分かるように、バンド A~I は B18C6-(H₂O)_n コンプレックスのバンドである。DB18C6-(H₂O)_n コンプレックスで最も注目すべきことは、単体では 4 つのコンフォーマーが存在するが B18C6-(H₂O)₁ コンプレックスはバンド (分子種) D の 1 種類のみが強く現れることであり、さらに IR-UV DR 法による CH 伸縮振動の観測からサイズの大きいコンプレックス (E~I) においても B18C6 のコンフォメーションは分子種 D と同じ構造をとることが分かった。すなわち、B18C6 は単体では複数のコンフォーマーをとるが、水分子を包接するときに特定のコンフォーマーに構造変化する。これは、DB18C6-(H₂O)_n でも見られたものと同様の現象である。

単体の構造を、B3LYP/6-31+G* 計算で求めると $0\sim 750\text{ cm}^{-1}$ のエネルギー範囲に 8 個の安定コンフォーマーが得られる。さらに TD-DFT 計算を行い、それらの総合的な解析から Figure 8 上に示す I, III, VI, VIII の 4 つの構造が M2~M4 の分子種の候補になると結論された。Figure 7 上の棒グラフは TD-DFT 計算で予測される電子遷移エネルギーである。コンフォーマー VIII の電子遷移エネルギーが最も低く、コンフォーマー VI が最も高い。観測した結果と比較して、M1 がコンフォーマー VIII であると結論した。しかしながら、M2~M4 の分子種については、計算で得られたコンフォーマーの電子エネルギーは $35400\sim 35650\text{ cm}^{-1}$ の間で近接しているため、これ以上の構造の帰属は難しい。

B18C6-(H₂O)₁: Figure 7 下に、B18C6-(H₂O)_n コンプレックスのバンド A~I をモニターして得た赤外 (IR-UV DR) スペクトルを示す。バンド A~D の赤外スペクトルは、どれも水分子 1 個が内包され bidentate 型に水素結合した構造であることを示している。赤外スペクトルは、どのスペクトルも類似した構造を示しそれ以上の情報を得ることは難しいが、電子スペクトルが単体に比べ 100 cm^{-1} 高波数シフト

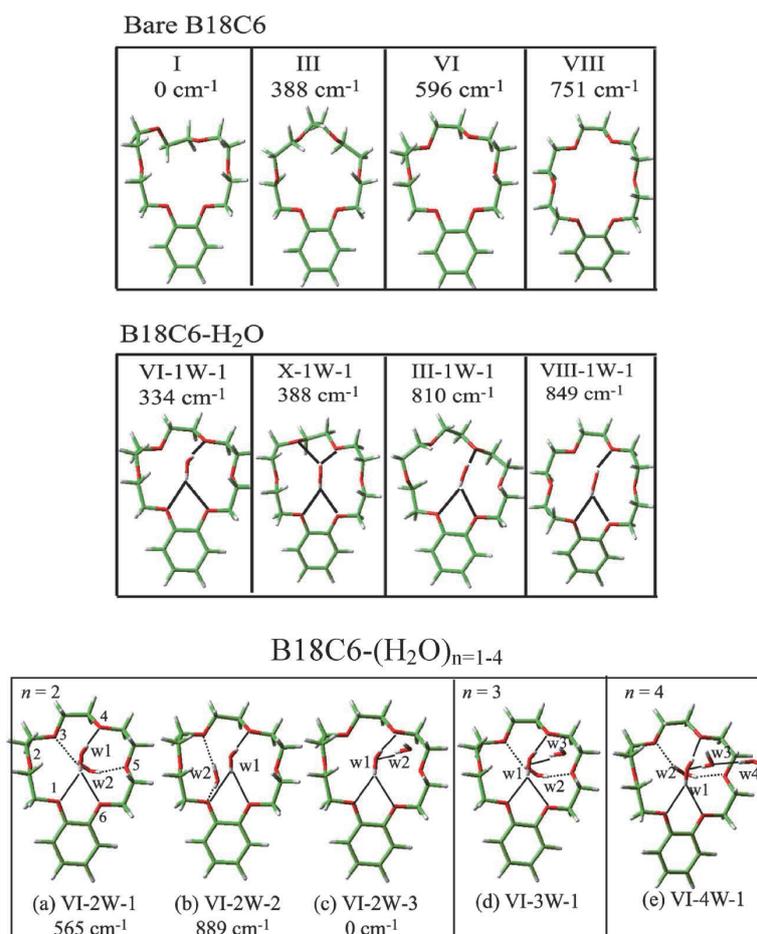


Figure 8. (Upper) Most probable structures of B18C6 and B18C6-(H₂O)₁. All the calculations are done at the B3LYP/6-31+G* level. (Lower) Probable structures of (a-c) B18C6-(H₂O)₂, (d) B18C6-(H₂O)₃, and (e) B18C6-(H₂O)₄ at the B3LYP/6-31+G* level. The numbers shown in cm^{-1} represent the electronic energies of the isomers relative to that of VI-2W-3. Solid and dotted lines show H-bonding from the front and back sides of B18C6, respectively. Figure reproduced by permission of the PCCP Owner Societies (Ref. 14).

トしていることから、前述した DB18C6-(H₂O)₁ と同様に水分子の一方の水酸基が B18C6 のベンゼンに最も近い (1, 6) 酸素原子に水素結合した構造であることは明らかである。B3LYP/6-31+G* 計算で得られた B18C6-(H₂O)₁ コンプレックスの安定構造のうち、この条件を満たすものを Figure 8 中段に示した。さらに計算を進めると、これらの異性体のうち B18C6 側が同じコンフォメーションを維持した状態で次の水分子が bidentate 型で水素結合できるのは、VI, X の 2 つに絞られることが分かった。従って、エネルギーが接近し構造が似ているこの 2 つの異性体のどちらかが、バンド D の分子種の構造であると結論した。

B18C6-(H₂O)₂: bidentate 型に水素結合した水分子の OH 伸縮振動は、3500~3650 cm⁻¹ の範囲に現れる。従って、バンド E~G の赤外スペクトルから、分子種 E, G は 2 つの水分子とも bidentate 型に水素結合した構造であり、分子種 F は 1 番目の水分子が bidentate 型に、さらに 2 番目の水分子が bidentate 型水分子に水素結合した構造であることが分かる。DB18C6-(H₂O)₁ コンプレックスで得られた構造 VI-1W-1 を基に E, F, G の構造として最も可能性の高い DB18C6-(H₂O)₂ の構造を Figure 8 下段 (a-c) に示す。それぞれの構造で予測される赤外スペクトル (Figure 7 下段 (e-g) 青の棒グラフ) は、観測された赤外スペクトルをよく再現している。

B18C6-(H₂O)_{n>2}: B18C6-(H₂O)_{n=3,4} のバンド H, I の赤外スペクトルには、3500~3650 cm⁻¹ の範囲に 4 本の OH 振動が現れており、どちらのコンプレックスも bidentate 型に水素結合した水 2 分子を内包した構造であることを示している。バンド H では、3397 cm⁻¹ と 3713 cm⁻¹ に、それぞれ single ドナーと自由 OH 伸縮振動が現れている。さらにバンド I では、3308, 3398 cm⁻¹ に single ドナー、3708 cm⁻¹ に自由 OH 伸縮振動が現れている。これらの情報から、我々はそれぞれの構造として Figure 7 下 (d, e) に示すものが最も可能性の高い構造であると結論した。

これまでの結果をもとに、DB18C6, B18C6 の水分子を guest としたコンプレックスの構造や、電子スペクトル、赤外スペクトルとの相関をまとめる。まず、最初の水分子はクラウン環の対角に位置するエーテル酸素に bifurcate · bidentate 型で水素結合した形で包接される構造が最も安定である。また、包接時に DB18C6, B18C6 ともにコンフォマーが変化する。すなわち DB18C6 では水分子を bifurcate · bidentate 型で包接できる boat コンフォマーに変形し、B18C6 ではコンフォマー IV が選択的に水分子を包接する。このコンフォマー変形は host-guest 間で bifurcate · bidentate 型水素結合できる場合のみに起きるため、一種の分子認識と見ることができる。この構造形成でコンプレックスの電子遷移エネルギーは単体より約 100 cm⁻¹ 高波数シフトする一方、水分子の OH 伸縮振動は 100 cm⁻¹ 低波数シフトする。

さらに bifurcate · bidentate 型水素結合構造を基に大きな水和クラスターが形成されていく。

3.2 クラウンエーテル-アルカリ金属イオン包接錯体¹⁹

前述したように、質量スペクトルの観測等から気相では DB18C6 がアルカリ金属イオンとの包接錯体 (コンプレックス) を形成する際、イオン半径が最も小さい Li⁺ イオンとの結合エネルギーが最も大きいことが報告されている。そこで、気相での DB18C6 のアルカリ金属イオン内包構造について研究を行った。この研究は、ローザンヌ連邦工科大学 Rizzo 教授との共同研究のもと ESI/cold 22-pole ion trap 装置とレーザー分光の組み合わせで行った。まず極低温下実験の優位性を示すために ESI で生成した気相 [K⁺@DB18C6] イオンの紫外光解離 (UVPD) スペクトルを、トラップ温度を室温と約 10 K で測定したものを Figure 9 (a, b) に示した¹⁹。室温の UV スペクトルでは 36300 cm⁻¹ 辺りにピークをもつブロードな構造しか判別できないが、10 K に冷却すると低振動数のプログレッションをもつシャープな振電構造が明瞭に現れ、構造に関する有力な情報が得られる。

Figure 10 左に、Li⁺ から Cs⁺ まで金属イオンを変えて観測した [M⁺@DB18C6] の UVPD スペクトルを前節の超音速ジェット冷却した DB18C6 の LIF スペクトルと比較して示した。[M⁺@DB18C6] の UVPD スペクトルは DB18C6 よりもすべて高波数シフトしており、その度合いは M⁺ のサイズが小さくなるに従って大きくなっている。また、K⁺ 以上の大きさを持つ金属イオンでは、(0, 0) バンドが強く現れているが、Na⁺ 以下の大きさのイオンでは (0, 0) バンドは弱く、高波数側に低振動数のプログレッションが強く現れていることが分かる。つまり、金属イオンのサイズが小さくなるに従って高波数シフトが大きくなり、(0, 0) バンドが弱くなるという傾向がある。これは、金属イオンのサイ

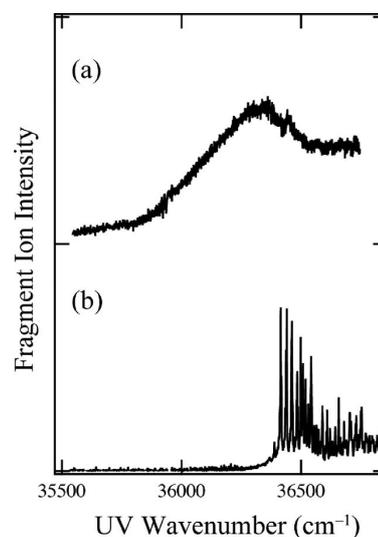


Figure 9. UVPD spectra of K⁺@DB18C6 (a) at room temperature and (b) cooled in the 22-pole ion trap. The temperature of the cooled complex is estimated to be ~10 K. Figure adapted from Ref. 19.

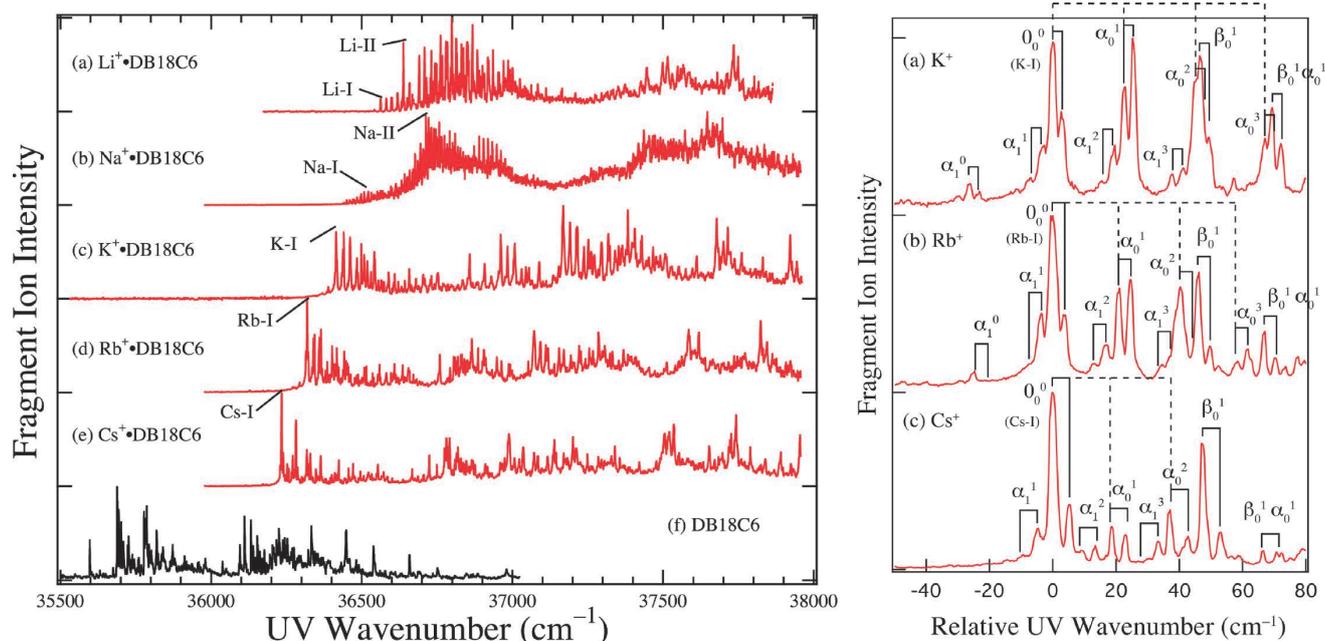


Figure 10. (Left) The UVPD spectra of the $M^+@DB18C6$ ($M = Li, Na, K, Rb,$ and Cs) complexes with the LIF spectrum of jet cooled DB18C6. (Right) UVPD spectra of the DB18C6 complexes with $K^+, Rb^+,$ and Cs^+ around the origin bands. The horizontal axis is the UV wavenumber relative to the band origin. The doublet structure connected by solid lines is attributed to the exciton splitting. The low-frequency vibrations appearing in these spectra are labeled by α and β . Figure adapted from Ref. 19.

ズが小さくなるほど電子励起状態で構造変化が大きくより不安定になることを示している。Figure 10 右には、バンド原点付近の低い振動数領域の振電スペクトルを拡大して示してある。スペクトルには $3\sim 4\text{ cm}^{-1}$ のエキシトン分裂と $\sim 20\text{ cm}^{-1}$ の低振動数の振動が現れている。

Figure 11 に CH 伸縮振動領域の赤外 (IR-UV DR) スペクトルを示す。赤外スペクトルの観測から平衡条件で 10 K に冷却しても $[M^+@DB18C6]$ コンプレックスには異性体が存在することと、 $[M^+(=Li^+, Na^+)@DB18C6]$ のクラウン環の CH 伸縮振動の振動数が $[M^+(=K^+, Rb^+, Cs^+)@DB18C6]$ よりも高いことが分かる。この CH 振動数の違いは、小さな Li^+, Na^+ を包接したコンプレックスがより堅固な包接構造を形成していると解釈できる。

分子力場計算と密度汎関数計算 (M05-2X/6-31+G^{*}) から $[M^+@DB18C6]$ の安定構造を求めた結果を Figure 12 に示す。Figure 12 左が $M^+ = Li^+, Na^+$ について、右が $M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$ について求めた構造である。 $M^+ = Li^+, Na^+$ イオンを包接した DB18C6 は、酸素原子がクラウン環を歪めて金属イオンに接近した構造をとる。一方、より大きな $M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$ イオンを包接した DB18C6 は、どれも水分子を取り込んだときと同じ boat 型のコンフォメーションをとっていることが分かる。それぞれの構造で、 M^+ とクラウン環の酸素原子との平均核間距離を見ると $M^+ = Li^+$ (2.1Å), Na^+ (2.4Å), K^+ (2.8Å), Rb^+ (2.9Å), Cs^+ (3.1Å) となっており、 M^+ が大きくなるに従って距離が長くなっている。この M^+ が大きくなると M^+---O 間の距離が遠くなることで結合エネルギーが減少する。一方、電子スペクトルの高波数シフトの M^+ サイズを解明するために、発色団である 2 つの

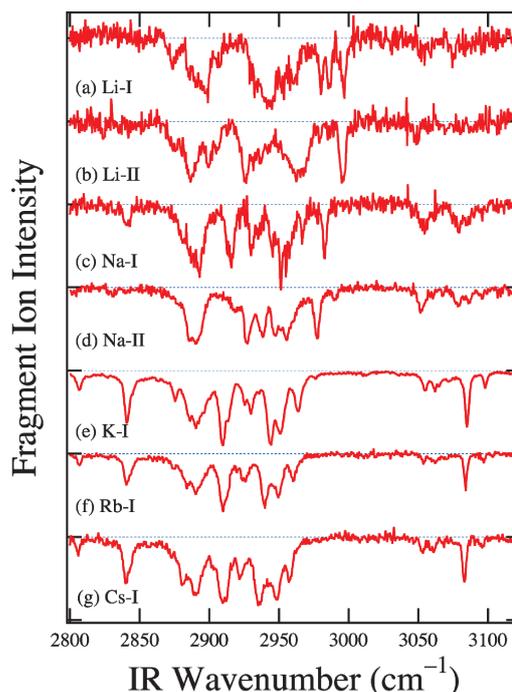


Figure 11. IR-UV double-resonance spectra of the $M^+@DB18C6$ ($M = Li, Na, K, Rb,$ and Cs) complexes in the CH stretching region. Figure adapted from Ref. 19.

ベンゼン環の中心間の距離を S_0 および S_1 電子状態で求め、それらを比較した結果を Table 1 に示した。この表から分かるように、すべての M^+ についてベンゼン環の中心間距離が S_0 に比べ S_1 状態で長くなっている。ベンゼン環の中心間距離は $[M^+---\text{ベンゼン}]$ 間距離に比例しているので、この結果は $[M^+---\text{ベンゼン}]$ 間距離が S_0 状態に比べ S_1 状態で長くなる即ち結合エネルギーが小さくなることを意味し

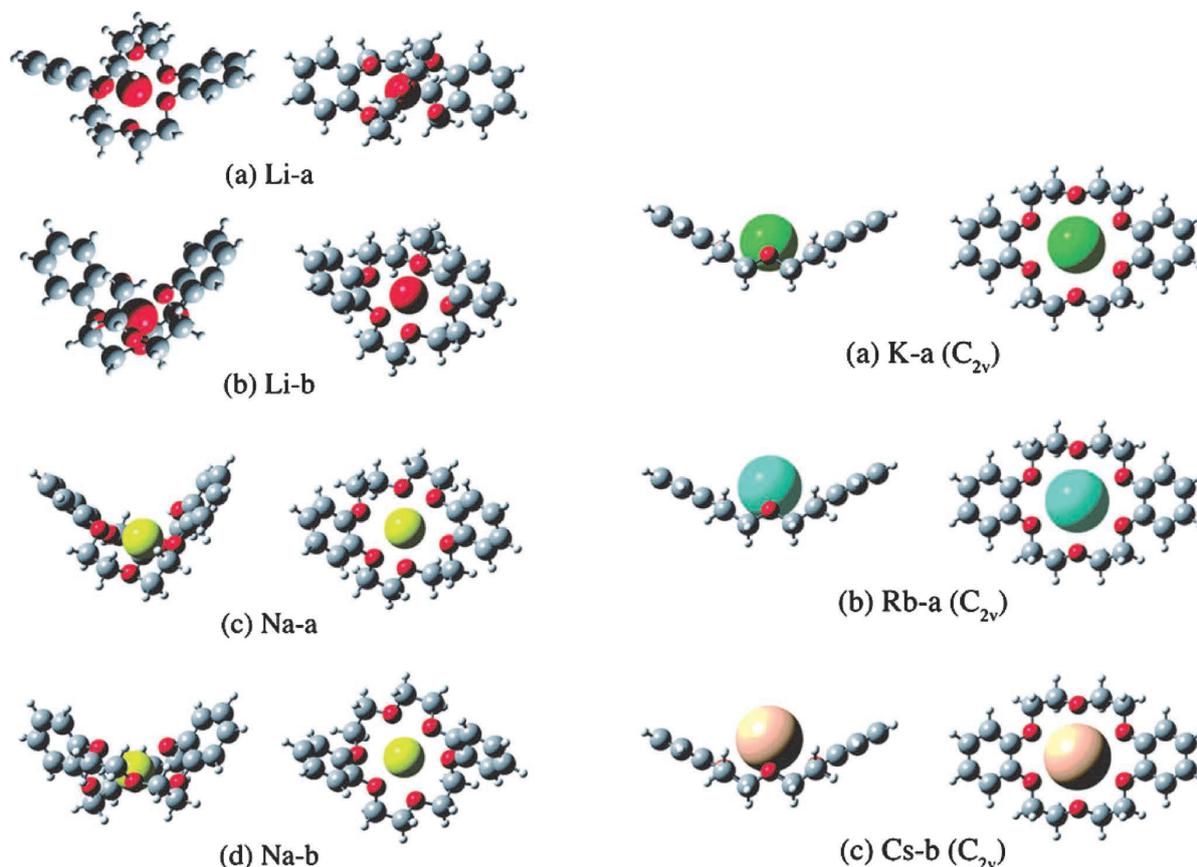


Figure 12. (Left) Structure of (a, b) Li^+ @DB18C6 and (c, d) Na^+ @DB18C6 complexes optimized at the M05-2X/6-31+G (d) level of theory. (Right) Structure of (a) K^+ @DB18C6, (b) Rb^+ @DB18C6, and (c) Cs^+ @DB18C6 complexes optimized at the M05-2X/6-31+G (d) level of theory. Figure adapted from Ref. 19.

Table 1. Distance between the center of the benzene rings and their difference between in the S_0 and S_1 states determined with geometry optimization at the M05-2X/6-31+G (d) level and Stuttgart RLC potential. Table adapted from Ref. 19.

| conformers | S_0 (Å) | S_1 (Å) | Difference (Å) |
|------------|-----------|-----------|----------------|
| Li-a | 7.87 | 7.94 | 0.07 |
| Li-b | 6.39 | 6.80 | 0.41 |
| Na-a | 7.48 | 7.98 | 0.50 |
| Na-b | 7.72 | 8.18 | 0.46 |
| K-a | 9.09 | 9.11 | 0.01 |
| Rb-a | 9.24 | 9.36 | 0.12 |
| Cs-b | 9.25 | 9.37 | 0.12 |

ており、コンプレックスの高波数シフトが説明できる。さらに、 $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ の S_0 に対する S_1 の距離の変化が約 0.5Å (ただし、Li-a 異性体を除く) に対して、 $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ では、 0.12Å 以内と小さく、後者のコンプレックスの電子励起にともなう構造変化が少ないことが分かり、実験で観測された [$\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ @DB18C6] コンプレックスの UV スペクトルでの強い (0, 0) バンドが説明できる。

今回の観測から、気相の [M^+ @DB18C6] コンプレックス構造と、結合エネルギー、電子スペクトルのシフトとの相関が明らかになった。今後、水分子を付着させ水溶液中でのイオンのサイズとクラウン環、すなわちサイズ認識について研究を進める予定である。

4. カリックス[4]アレンとその包接化合物^{16-18,20}

カリックス[4]アレン (Calix[4]arene, C4A) (Figure 13) はフェノール分子 4 個がメチレンを介して結合した分子である。C4A は、お互いに水素結合したフェノール水酸基が lower rim, そして 4 つのベンゼン環が upper rim となった分子の杯 (Calix, ギリシャ語) を形作っている。密度汎関数計算によると C4A は 2.37 debye の双極子モーメントを持ち、内部が 4 つのベンゼン環に囲まれているために内部にいろいろな guest 分子を包接することができる。一方、プロトン性溶媒分子に対しては、底面にある水酸基との水素結合に組み込まれることも可能である。さらに、種々の官能基を置換することによりさまざまな機能を持つ包接化合物が合成されている。

分光学的には、C4A は C_4 対称性を持ち各フェノール unit

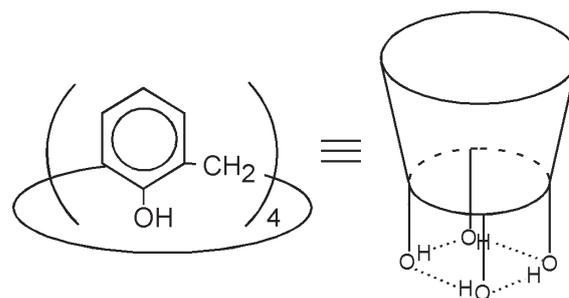


Figure 13. Calix[4]arene (C4A)

の S_1 - S_0 遷移モーメントは、4 回回転軸 (z -軸) に垂直な (x, y) 平面上にあると考えられる。従って、 S_1 電子状態はこの4つの縮退したフェノール発色団の遷移が exciton 相互作用で、 1A , 1E , 1B の3つに分裂する。このうち、 S_0 から 1B 状態への双極子遷移は禁制である。Figure 14 (a-g) に、C4A 単体と種々の guest 分子とのコンプレックスの質量選別 S_1 - S_0 R2PI スペクトルを示す²⁰。C4A 単体のスペクトルには、 35357 cm^{-1} に 1A 状態の (0,0) バンドが現れ、さらに約 170 cm^{-1} 高波数に (0,0) よりも強い3本のバンドが現れている。図では示さないが、この3本の振電バンドはどれも高波数側にプロゲッションが見られず、これらは 1E 状態との振電相互作用で強く現れた E 対称性をもつ振動か、あるいは 1E 状態の (0,0) バンドと帰属される。一方、コンプレックスの電子スペクトルを見ると、極性を持たない Ar, N_2 , CH_4 , C_2H_2 とのコンプレックスではバンド原点の低波数シフトの値が $45\sim 70\text{ cm}^{-1}$ と小さく、極性を持つ H_2O や NH_3 とのコンプレックスでは低波数シフトの値が $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ と大きい。Figure 14 の挿入図には、コンプレックスの低波数シフトを guest 分子の分極率に対してプロットした。希ガスや N_2 , CH_4 , C_2H_2 では、低波数シフト値が分極率の大きさに比例している。これは、これら guest 分子が主に分散力で C4A に内包していることを示している。一方、 H_2O や NH_3 とのコンプレックスは全くこの関係を満たさず、

相互作用が希ガス等とは異なることを示している。実際、Figure 14 (f, g) の $C4A-H_2O$, $C4A-NH_3$ の電子スペクトルは、複雑な構造を示している。特に (0,0) バンドの強度は弱く、低振動数の振動がみられる。この複雑さは、水分子と C4A の相互作用が電子励起で大きく変わり、構造変化しているためと考えられる。それでは、これら C4A コンプレックスの構造について、量子化学計算や赤外スペクトルの観測結果をもとに考察する。

C4A-Ar_n：先に述べたように $C4A-Ar_1$ の電子遷移は単体に比べ 45 cm^{-1} 低波数シフトするが、さらに Ar 原子の付着数を増やして観測した $C4A-Ar_n$ ($n = 1-4$) の電子遷移の低波数シフトを n に対してプロットしたのが Figure 15 左である¹⁷。図から分かるように、 $n = 0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ と増えるに従い、低波数シフトの値が $45\text{ cm}^{-1} \rightarrow 11\text{ cm}^{-1} \rightarrow 10\text{ cm}^{-1} \rightarrow 9\text{ cm}^{-1}$ と系統的に変化していく。そこで興味を持たれるのが Ar の付着するサイトである。C4A の内側は4つのフェノールのベンゼン環に囲まれているので、外側よりも相互作用エネルギーが大きく $C4A-Ar_1$ の構造は内接 (*endo*-) 型構造が有力である。実験的にこの構造を検証するのが困難なので、CCSD/aug-cc-pVTZ による計算を行った。その結果、内接型構造 (Figure 15 右 (a)), 外接型構造 (Figure 15 右 (b)) の結合エネルギーがそれぞれ 1560 cm^{-1} , 550 cm^{-1} と求まり、この結果から 45 cm^{-1} の低波数シフトを

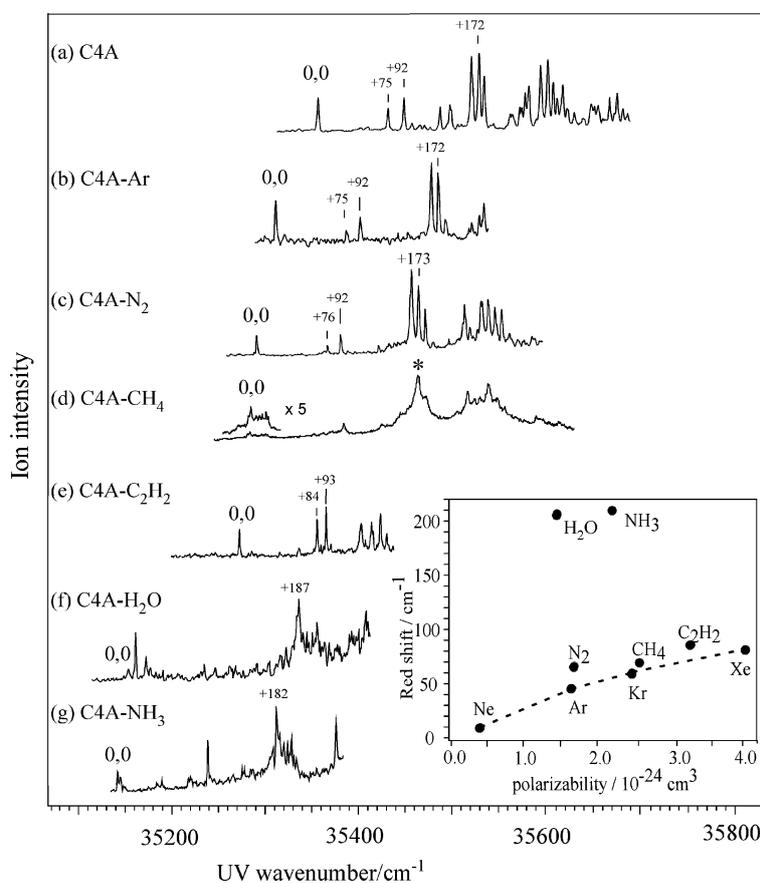


Figure 14. R2PI spectra of (a) bare C4A and (b-g) its complexes. Inset shows the plot of red-shifts of the complexes as a function of the polarizability of guest species. Figure adapted from Ref. 20.

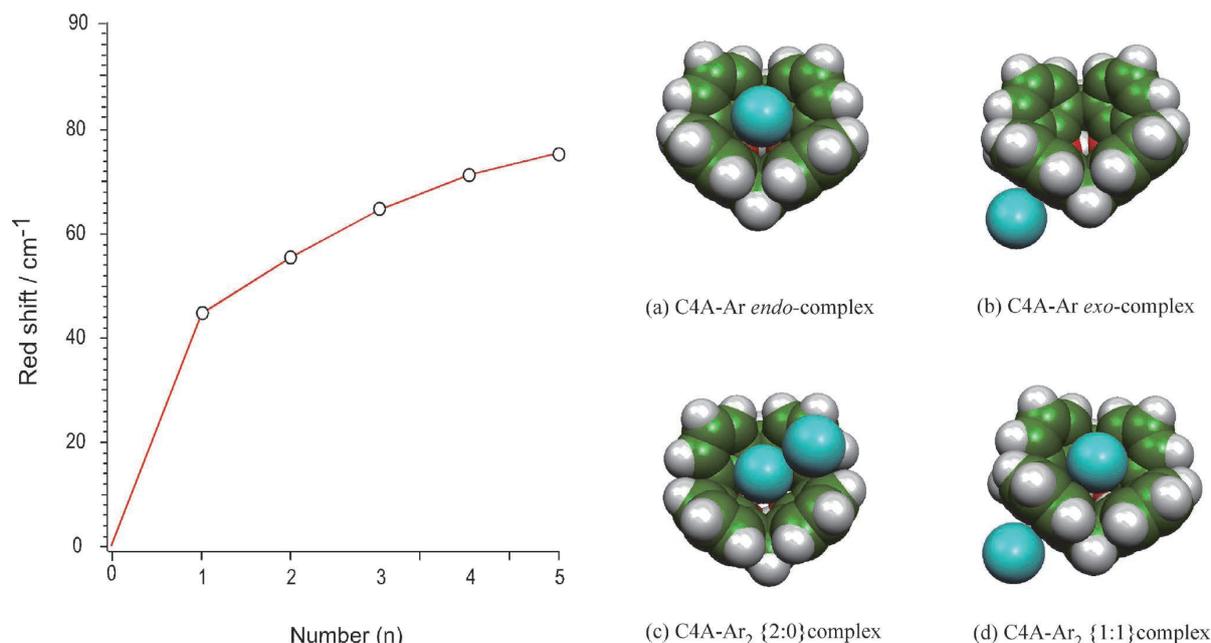


Figure 15. (Left) Red-shifts of the S_1 - S_0 band origins of C4A-Ar_n complexes as a function of n . (Right) Structures of C4A-Ar and C4A-Ar₂ complexes calculated at CCSD/aug-cc-PVTZ level of theory. Figure adapted from Ref. 17.

示す C4A-Ar₁ の構造は *endo*-型構造であると結論した。C4A-Ar の包接エネルギー 1550 cm⁻¹ は通常の芳香族分子の van der Waals 結合エネルギーに比べ 3 ~ 5 倍の大きさであり、C4A の包接能力の高さが伺える。外接 (*exo*-) 型構造の C4A-Ar₁ のバンドは、C4A 単体のバンドから 60 cm⁻¹ 低波数側に観測された。強度は内接型構造に比べ 1/20 程度である。これらの低波数シフトの値から、さらに多くの Ar 原子が付着した C4A-Ar_{n>2} の構造は、Ar_n クラスタが内包された { n :0} 構造であると結論した。

C4A-H₂O, -NH₃ : これらコンプレックスの構造を決定するには赤外スペクトルの情報が有効である。Figure 16 (a) に、C4A の OH 伸縮振動領域の赤外 (IR-UV DR) スペクトルを示す¹⁸。

C4A のスペクトルには、3160 cm⁻¹ に中心を持つ幅の広い OH 伸縮振動が観測される。フェノールの free OH が 3657 cm⁻¹ であることから、C4A の水酸基はお互いの水素結合で大きく振動数低下していることが分かる。C4A は C₄ 点群のもとで水素結合した 4 つの等価な OH 振動があり、そのうち 2 つが縮退して赤外スペクトルに現れたのが 3160 cm⁻¹ のバンドである。Figure 16 (b) に示した C4A-H₂O の赤外スペクトルは、C4A のものと一見似ているが、3160 cm⁻¹ のバンドの幅がさらに広がり、また 3700 cm⁻¹ に水分子の OH 振動が現れている。MP2/aug-cc-pVDZ レベルで水分子が内包された *endo*-型構造と C4A の水酸基と水素結合した *exo*-型構造が得られ、それら構造を赤外スペクトルとともに Figure 16 に示した。*endo*-型構造が最安定で、*exo*-型構造は 1100 cm⁻¹ も高いエネルギーを持つことが分かった。従ってエネルギー的な観点から、*endo*-型構造をとることが示唆された。さらに、Figure 16 (c, d) に示した赤外スペクトルのうち

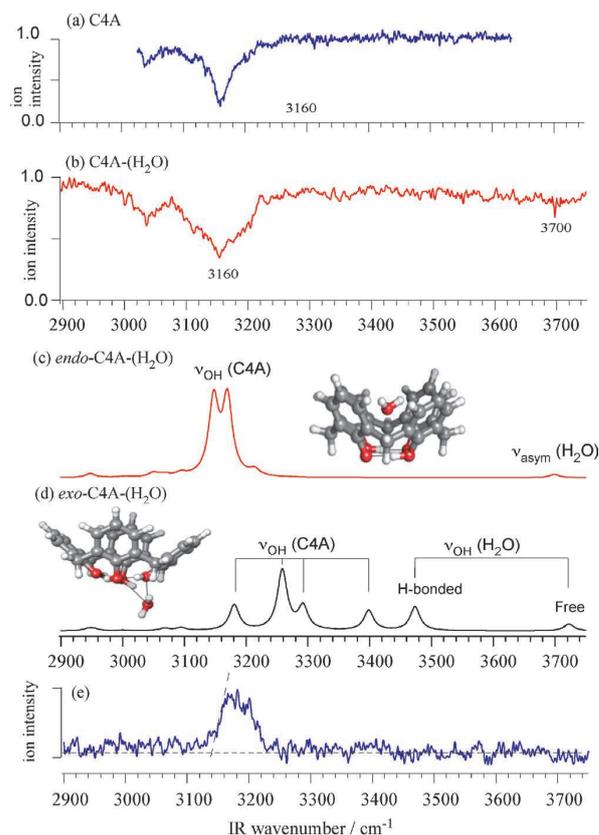


Figure 16. IR-UV DR spectra of (a) C4A and (b) C4A-(H₂O). Optimized structures and IR spectra of (c) *endo*- (Structure II) and (d) *exo*-form of C4A-(H₂O) (Structure I) obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ level of theory. (e) IRPD spectrum of C4A-(H₂O). Figure adapted from Ref. 18.

endo-型のものが観測したスペクトル Figure 16 (b) をよく再現している。また、3700 cm⁻¹ に現れているバンドが内包された水分子の逆対称 (v_{asym}) 振動であることも分かった。この振動数は気相の水分子よりも 56 cm⁻¹ 振動数低下してお

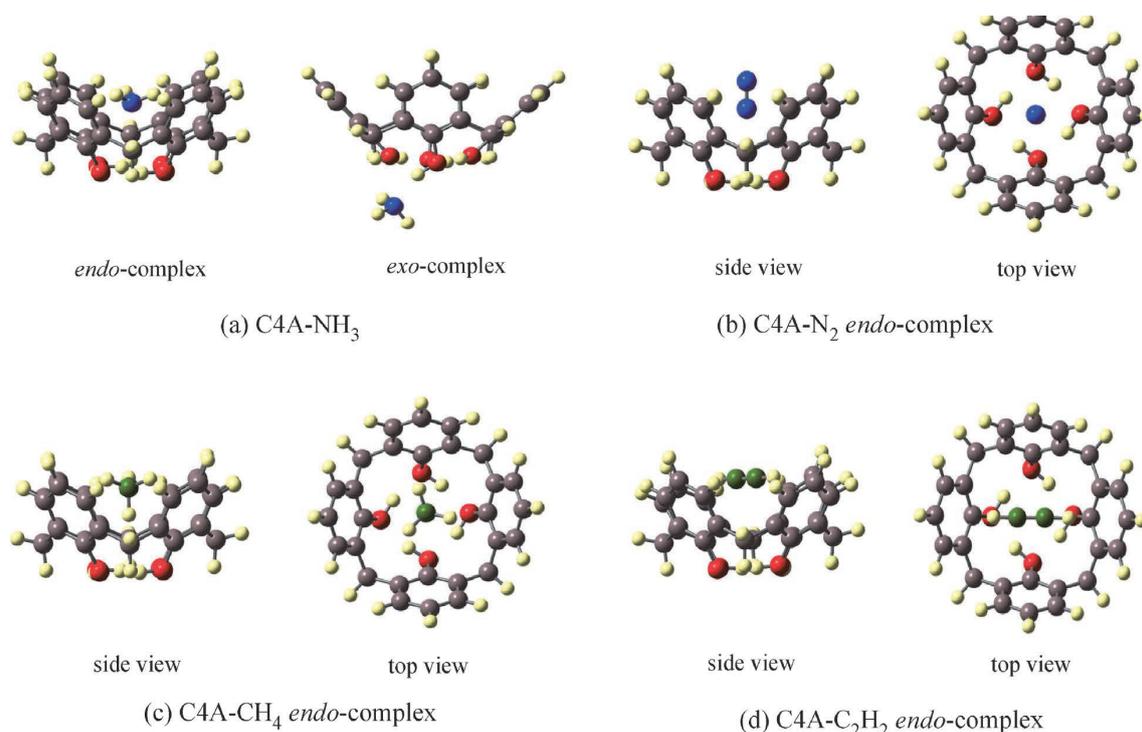


Figure 17. Structures of (a) *endo*- and *exo*-complexes of C4A-NH₃, (b) *endo*-C4A-N₂ complex, (c) *endo*-C4A-CH₄ complex, and (d) *endo*-C4A-C₂H₂ complex. Figure adapted from Ref. 20.

り、内部で水分子がベンゼン環に OH- π で水素結合していることが分かる。つぎに、赤外解離 (IRPD) スペクトルを観測し、C4A-H₂O コンプレックスの解離エネルギーを求めた。この方法は、赤外光のエネルギーが解離エネルギーを超えると、C4A フラグメントが生成するので、プローブ UV 光で C4A フラグメントを検出しながら赤外光の波長を掃印する分光法である。得られたスペクトルを Figure 16 (e) に示す。IR-UV DR と比較すると、3140 cm⁻¹ より高波数領域で C4A フラグメントが生成しているのが分かる。従って、C4A-H₂O コンプレックスの解離エネルギーを 3140 cm⁻¹ と求めることができた。

endo-型 C4A-H₂O では、内包された H₂O 分子の酸素原子が下に向いている。この水分子の配向は、水分子と C4A が、双極子-双極子相互作用と OH- π 水素結合の相互作用で結ばれているためである。前述したように C4A は 2.37 debye の大きさの双極子モーメントを C₄ 軸に沿って持つ、一方水分子は 1.855 debye の双極子モーメントを持ち、*endo*-型 C4A-H₂O 構造ではお互いに双極子モーメントの方向が一致するように水分子が C4A の底面側を向き、双極子-双極子相互作用を強め合っている。そこで、*guest* 分子をアンモニア分子 (NH₃) に変えて同様なコンプレックス形成を行った²⁰。アンモニア分子の双極子モーメントは 1.472 debye であり、Figure 17 (a) に示したように NH₃ が C4A の cavity 内部で窒素原子を下に向けた *endo*-型構造が最安定構造になる。赤外解離 (IRPD) スペクトルの観測結果、結合エネルギーが 2820 cm⁻¹ より小さく、この値は双極子モーメントが大きい水分子とのコンプレックスより小さく、これらコ

ンプレックスが主として双極子-双極子相互作用で結ばれていることを支持する結果となった。その他の *guest* 分子とのコンプレックスの最安定構造を Figure 17 に示した。このように、C4A は種類を問わず全ての中性分子を内包した構造が最安定であり、その包接能力の高さを示している。今後さらに、異なった相互作用が期待される種々の *guest* 分子やイオンを選び包接構造の研究を進めるとして C4A の包接機構がより明らかにできるものと期待している。

5. おわりに

本稿では、超音速ジェットおよび ESI/Cold ion-trap と種々のレーザー分光の組み合わせと、量子化学計算による構造計算やスペクトル解析を用いて、包接化合物の電子状態、構造、*guest* 分子取り込みにおける分子認識について我々の研究成果について述べた。包接化合物の *host-guest* 化学は、組み合わせの多様さの興味や、応用範囲の広さから現在盛んに研究が行われており、また生体分子の多次元構造形成にもなう機能発現を考える上でも、包接分子から得られる知識は有用である。*host-guest* 分子間で働いている中心的な相互作用は非共有結合であり、この研究は我々がこれまで長年行ってきた超音速ジェットレーザー分光による分子クラスターの知識が遺憾なく発揮される領域である。ジェット冷却や ESI/Cold ion-trap と各種レーザー分光により、室温中で複数存在する分子種や熱揺らぎの平均値でなく、特定の分子種をコンフォーマーの段階まで選別して包接構造や包接エネルギーを決定することで、*host* 分子の包接能力や *guest* 分子認識機構の一端を明らかにすることができ

た。今後我々は本研究をさらに発展させ、より大きな分子の包接化合物や多くの分子で溶媒和された包接化合物の構造や分子認識機構を明らかにし、凝集系での包接化合物合成の設計指針を提供できる段階にまで展開することを考えている。

最後に、本研究成果は、主として広島大学大学院理学研究科化学専攻構造物理化学研究グループで行われたものであり、日下良二君をはじめ本研究室に在籍し研究を進めてくれた大学院生・学部生の皆さんに心から感謝の意を評したい。また、フランスパリ大学南校の Jouvét 博士、Dedonder-Lardeux 博士や、バシフィックノースウエスト国立研究所の Xantheas 博士、ローザンヌ連邦工科大学 Rizzo 教授と大変有意義な共同研究をさせていただいた。

References

- Lehn, J. -M. In *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1995.
- Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- Gokel, G. W. In *Crown Ethers and Cryptands*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1991.
- Izatt, R. M.; Rytting, J. H.; Nelson, D. P.; Haymore, B. L.; Christensen, J. J. *Science* **1969**, *164*, 443–444.
- Pedersen, C. J.; Frensdorff, H. K. *Angew. Chem. Intl. Ed.* **1972**, *11*, 16–25.
- Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Jerga, A. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4837–4841.
- Gutsche, C. D. In *Calixarenes revisited: Monographs in Supramolecular Chemistry*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1998.
- Purse, B. W.; Gissot, A.; Rebek Jr., J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11222–11223.
- Thallapally, P. K.; Lloyd, G. O.; Atwood, J. L.; Barbour, L. J. *Angew. Chem. Intl. Ed.* **2005**, *44*, 3848–3851.
- Brocos, P.; Banquy, X.; Díaz-Vergara, N.; Pérez-Casas, S.; Costas, M.; Piñeiro, Á. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 12455–12467.
- Szejtli, J. In *Cyclodextrin Technology: Topics in Inclusion Science*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1988.
- Kusaka, R.; Inokuchi, Y.; Ebata, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4452–4459.
- Kusaka, R.; Inokuchi, Y.; Ebata, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6238–6244.
- Kusaka, R.; Inokuchi, Y.; Ebata, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9132–9140.
- Kusaka, R.; Kokubu, S.; Inokuchi, Y.; Haino, T.; Ebata, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6827–6836.
- Ebata, T.; Hodono, Y.; Ito, T.; Inokuchi, Y. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 141101–14104.
- Ebata, T.; Hontama, N.; Inokuchi, Y.; Haino, T.; Apra, E.; Xantheas, S. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4569–4579.
- Hontama, N.; Inokuchi, Y.; Ebata, T.; Dedonder-Lardeux, C.; Jouvét, C.; Xantheas, S. S. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 2967–2972.
- Inokuchi, Y.; Boyarkin, O. V.; Kusaka, R.; Haino, T.; Ebata T.; Rizzo, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12256–12263.
- Kaneko, S.; Inokuchi, Y.; Ebata, T.; Aprà, E.; Xantheas, S. S. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 10846–10853.
- Ebata, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 127–151.
- Ebata, T. “Population Labelling Spectroscopy” In *Nonlinear Spectroscopy for Molecular Structure Determination*; Field, R. W., Hirota, E., Maier, J. P., Tsuchiya, S. Eds.; Blackwell Science: Oxford, 1998; pp. 149–165.
- Ebata, T.; Fujii, A.; Mikami, N. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *17*, 331–361.
- Boyarkin, O. V.; Mercier, S. R.; Kamariotis, A.; Rizzo, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2816–2817.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheesman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Munnucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Asamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Ausitín, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., Gaussian 03, Revision D.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- Izatt, R. M.; Rytting, J. H.; Nelson, D. P.; Haymore, B. L.; Christensen, J. J. *Science* **1969**, *164*, 443–444.
- Izatt, R. M.; Nelson, D. P.; Rytting, J. H.; Haymore, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1619–1623.
- Izatt, R. M.; Terry, R. E.; Haymore, B. L.; Hansen, L. D.; Dalley, N. K.; Avondet, A. G.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7620–7626.
- Izatt, R. M.; Terry, R. E.; Nelson, D. P.; Chan, Y.; Eatough, D. J.; Bradshaw, J. S.; Hansen, L. D.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7626–7630.
- Lamb, J. D.; Izatt, R. M.; Swain, C. S.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 475–479.
- Pedersen, C. J.; Frensdorff, H. K. *Angew. Chem. Intl. Ed.* **1972**, *11*, 16–25.
- Glendening, E. D.; Feller, D.; Thompson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10657–10669.
- More, M. B.; Ray, D.; Armentrout, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 417–423.
- Hill, S. E.; Feller, D. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *201*, 41–58.
- Peiris, D. M.; Yang, Y.; Ramanathan, R.; Williams, K. R.; Watson, C. H.; Eyler, J. R. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1996**, *157/158*, 365–378.
- Anderson, J. D.; Paulsen, E. S.; Dearden, D. *Int. J. Mass Spec-*

- trom*. **2003**, 227, 63–76.
- (37) Armentrout, P. B. *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 193, 227–240.
- (38) MacroModel, version 9.1, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2005.
- (39) Herzberg, G. In *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company: New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne, 1945.
- (40) Huang, Z. S.; Miller, R. E. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 6613–6631.
- (受理日 2012年2月23日)



江幡 孝之 (えばた たかゆき)

所属：広島大学大学院理学研究科，教授，理学博士

専門分野：機能性分子や分子クラスターのレーザー分光

連絡先：〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1

電子メール：tebata@hiroshima-u.ac.jp

URL：http://home.hiroshima-u.ac.jp/ebatalab/



井口 佳哉 (いのくち よしや)

所属：広島大学大学院理学研究科，准教授，博士（理学）

専門分野：レーザー分光，クラスター科学

連絡先：〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1

電子メール：y-inokuchi@hiroshima-u.ac.jp
