

### 3B17 レーザー分光を用いた超音速ジェット中の Benzo-18-crown-6-ether と Dibenzo-18-crown-6-ether のコンフォーマーと水和構造の研究

(広島大院理) 日下 良二、井口 佳哉、江幡 孝之

【序】クラウンエーテル類は様々な機能を発現する分子であり、中でも金属イオンの選択的分離は有名である。また、エーテル酸素を利用して様々な分子の取り込みが行われている。本研究の目的は、水分子がクラウンエーテルにどのように取り込まれるか、その仕組みや構造を分子レベルで研究することである。

今回、クラウンエーテルとして、蛍光性の Benzo-18-crown-6-ether (B18C6) と Dibenzo-18-crown-6-ether (DB18C6)(図 1) について、超音速ジェット中のレーザー分光を

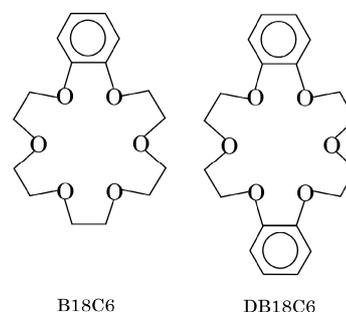


図 1

を行い、これらのコンフォメーションおよび水分子を取り込んだ(水和)構造について研究した。

【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、He ガス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、および水和クラスターの 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と赤外スペクトルの測定に成功した。

#### 【結果と考察】

< B18C6 > 図 2 に B18C6 のオリジン領域における LIF スペクトル(a)と少量の水蒸気を加えたときの LIF スペクトル(b)、およびバンド M1~M4 をモニタして測定した UV-UV ホールバーニングスペクトル(c)~(f)を示す。UV-UV 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による OH 伸縮振動のバンド数と位置から、M1~M4 を B18C6 単体のコンフォーマーに、A,B,C を 1:1 水和クラスターに、アスタリスク(\*)を 1:1 より大きなサイズの水和クラスターに帰属した。バンド A は M1 に 1 個水分子が取り込まれたもの、バンド B,C は M2~M4 に 1 個水分子が取り込まれたもの、と考えると、それぞれ水分子付着により  $86\text{cm}^{-1}$  と約  $100\text{cm}^{-1}$  blue shift したことになる。これは methoxy benzene および dimethoxy benzene の酸素原子に水分子がプロトドナーとして水素結合したときの blue shift 値、 $118\text{cm}^{-1}$  および  $127\text{cm}^{-1}$  に近い[1,2]。従って、B18C6 が水分子を取り込む場合、水分子の OH 基がベンゼン環に隣接した酸素原子に水素結合していると示唆される。図 3 に B18C6-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の OH 伸縮領域における IR-UV 二重共鳴スペクトルを示す。バンド位置がわずかに異なった 3 種類の異性体の存在を確認できる。これらの異性体はどれも  $3700\text{cm}^{-1}$  付近の free の OH 伸縮振動にバンドが現れていないことから、水分子 2 つの OH 基がエーテル酸素に水素結合したダブルドナー(bidentate)型の水和構造をしていると考えられる。よって、B18C6-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> は、水分子の OH 基の 1 つがベンゼン環に隣接した酸素原子へ水素結合し、もう一方の OH 基はいずれかのエーテル酸素に水素結合したダブルドナー 型の水和構造をとっていると考えられる。この実験結果に対応する構造として量子化学計算(B3LYP 6-31+G\*)により構造最適化して得た B18C6-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> を図 3 に示す。

< DB18C6 > 図4にDB18C6のオリジン領域におけるLIFスペクトル(a)と少量の水蒸気を加えたときのLIFスペクトル(b)、およびバンド m1,m2 をモニタして測定したUV-UVホールバーニングスペクトル(c),(d)を示す。B18C6と同様に、UV-UV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によるOH伸縮振動のバンドの数と位置から、m1,m2を単体のコンフォーマーに、バンド a を1:1水和クラスターに、アスタリスク(\*)を1:1より大きなサイズの水和クラスターと帰属した。DB18C6のLIFスペクトルにおいて、バンド a の位置を見てみると、B18C6-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>と同様に単体に対してblue shiftしている。このことから、DB18C6-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>もB18C6-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>と同様に水分子のOH基が、ベンゼン環に隣接した酸素原子へ水素結合していると考えられる。図5にDB18C6-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>のOH伸縮領域におけるIR-UV二重共鳴スペクトルを示す。B18C6-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>と同様にダブルドナー型の水和構造をしていることがわかる。この実験結果に対応する構造として量子化学計算(B3LYP 6-31+G\*)により構造最適化して得たDB18C6-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>を図5に示す。因みにDB18C6のコンフォーマーの種類と1:1水和クラスターの異性体の種類は、B18C6のそれらと比較すると種類が少ない。このことは、DB18C6の対称的な位置にある2つのベンゼン環の平面性がクラウンエーテル環のflexibilityをB18C6よりもさらに低下させ、その結果分子の対称性が高くなるとともに、存在できる平衡構造が少なくなるからであると考えられる。

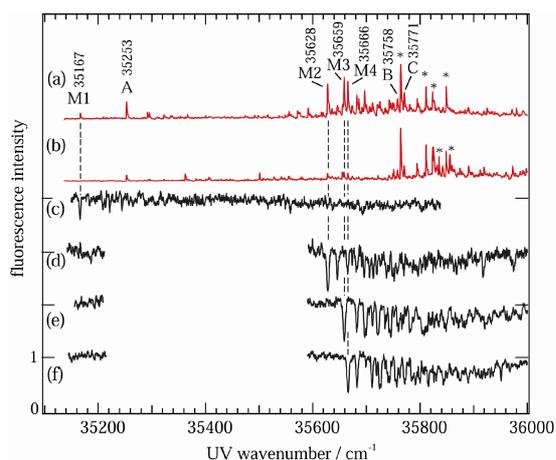


図2 B18C6のLIFスペクトルおよびUV-UVホールバーニングスペクトル

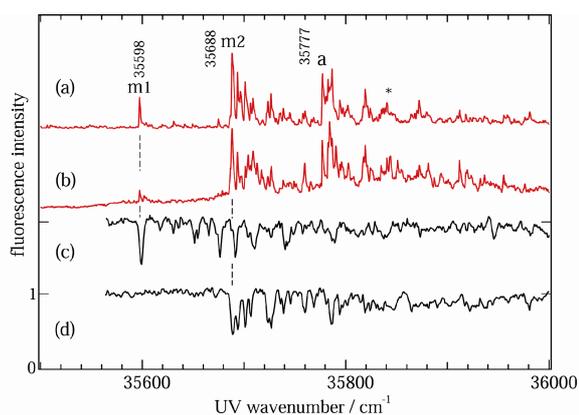


図4 DB18C6のLIFスペクトルおよびUV-UVホールバーニングスペクトル

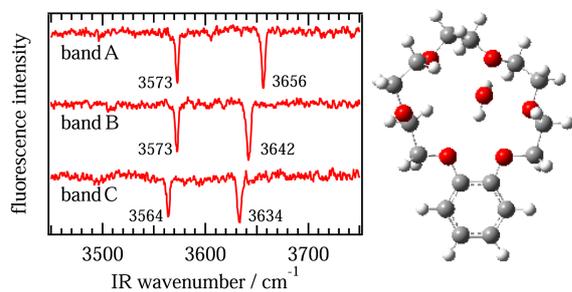


図3 B18C6-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>のIR-UV二重共鳴スペクトルおよび実験結果に対応する安定構造

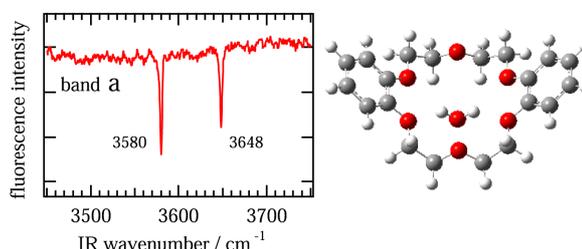


図5 DB18C6-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>のIR-UV二重共鳴スペクトルおよび実験結果に対応する安定構造

- 【参考文献】 [1] B. Reimann, et al., *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 8805.  
 [2] J.T.Yi, et al., *J. Phys. Chem. A.*, 2005, **109**, 9456.