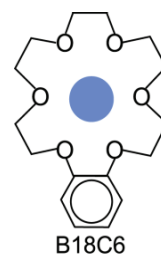


2A02 ベンゾ-18-クラウン-6-エーテルの水分子包接におけるコンフォーマー選択性

(広島大院・理) ○日下 良二、井口 佳哉、江幡 孝之

【序】クラウンエーテルは環状のエーテル分子で、ゲスト種を複数のエーテル酸素の相互作用によって、その空孔内に包接することができる。また、クラウンエーテル分子の骨格は柔軟で、ゲスト種の大きさや形に応じてコンフォーメーションを変化させることでゲスト種を効率的に包接する。本研究では、超音速ジェット中でベンゾ-18-クラウン-6-エーテル (B18C6、右図) の水分子包接過程において、特定のコンフォーマーが“選ばれる”ことを見出したので報告する。



【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、水蒸気/He混合気体と共に真空中へ噴出し、超音速ジェットとした。ジェット冷却されたB18C6単体とB18C6-(H₂O)_nのLIF、UV-UVホールバーニング、IR-UV二重共鳴スペクトルを観測し、分子種の分離および電子、赤外スペクトルの測定を行った。

【結果と考察】<電子スペクトル>

図1(a)と(b)はそれぞれ水蒸気を加えていない場合と加えた場合に観測したLIFスペクトルである。UV-UVホールバーニングおよびIR-UV二重共鳴スペクトルの観測によって、M1-M4はB18C6単体の異なるコンフォーマーによるバンド、A-IはB18C6-(H₂O)_nによるバンドであることがわかった。

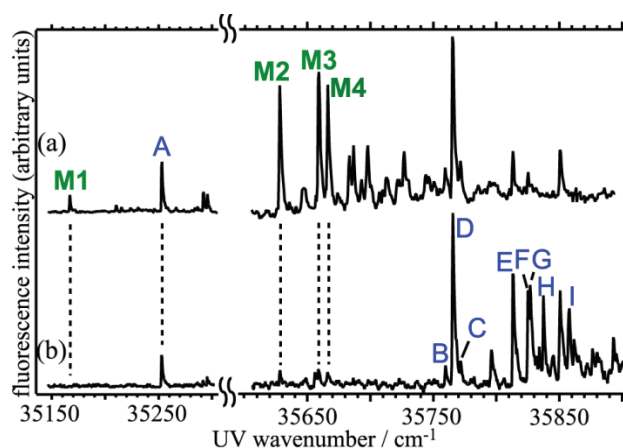


図1 (a)水蒸気を加えていない場合と(b)加えた場合に観測したLIFスペクトル

<OH伸縮振動領域の赤外スペクトルと水素結合ネットワーク構造>

図2にバンドA-Iについて観測したB18C6-(H₂O)_nのOH伸縮振動領域におけるIR-UV二重共鳴スペクトルを示す。OH伸縮振動のバンド数から、A-Dはn=1、E-Gはn=2、Hはn=3、Iはn=4、とクラスターサイズを決定した。それぞれのバンドは振動数によって分類でき、3450-3650 cm⁻¹のバンドは水分子の2つのOH基がそれぞれエーテル酸素に水素結合したOH伸縮振動である(bidentate OH)。3250-3450 cm⁻¹のバンドは水分子の片方のOH基が水分子の酸素原子に水素結合したOH伸縮振動で、これに対応してfreeのOH伸縮振動が~3710 cm⁻¹に現れている。これらの赤外スペクトルから水分子はB18C6の空孔内で図3に示すような水素結合ネットワーク構造を形成することが明らかとなった。

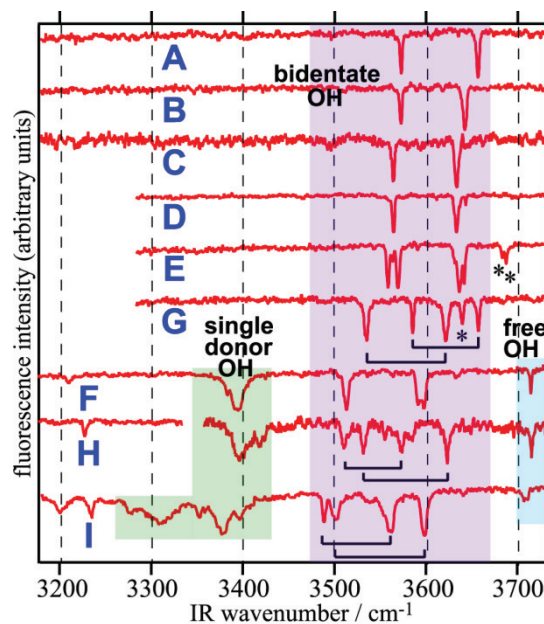


図2 OH伸縮振動領域におけるIR-UV二重共鳴スペクトル

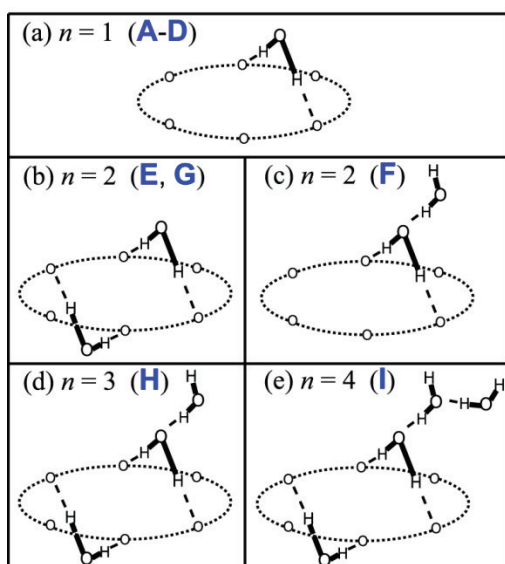


図3 A-Iの水素結合ネットワーク構造

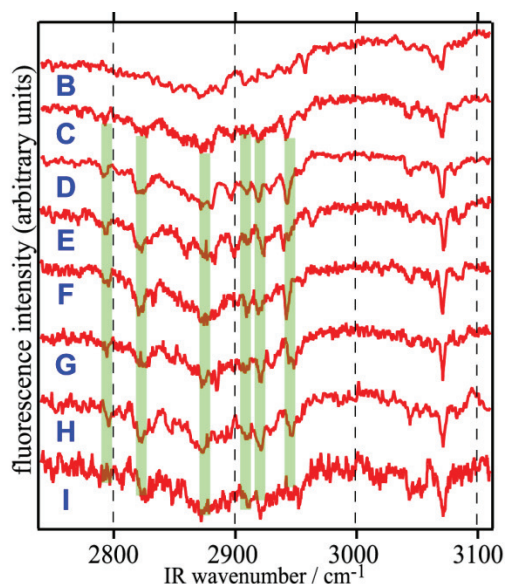


図4 CH伸縮振動領域のIR-UV二重共鳴スペクトル

<CH伸縮振動領域の赤外スペクトルとコンフォメーション>

図4にバンドB-Iについて観測したCH伸縮振動領域のIR-UV二重共鳴スペクトルを示す。2800-2950 cm^{-1} のバンドはalkylのCH伸縮振動で、3050-3100 cm^{-1} はベンゼン環のCH伸縮振動である。B以外、すなわち、C-IのCH伸縮振動のスペクトルパターンは、クラスタの大きさに関わらず図4に緑線で示したように非常によく似ている。このことはクラスタC-IのB18C6のコンフォメーションは同一であるが、一方、BのB18C6のコンフォメーションはC-Iと異なることを示している。ここで注目すべきことは、図1のLIFスペクトルでバンドDの強度は非常に大きく、B18C6-(H₂O)₁の中でも分子種Dが圧倒的に多く存在していることである。すなわち、単体コンフォマーが4種類(M1-M4)存在しているにも関わらず、その中の1つのコンフォマーが選択的に水分子を包接し、それを基として水素結合ネットワークは成長して、E-Iが生成した、ということが示唆される。

<量子化学計算(B3LYP/6-31+G*)によるコンフォメーションの決定>

B18C6のコンフォメーションを決定するためにまずB18C6単体の構造最適化を行った。10種以上の最適化構造を得たが、これらのうち図3に示した全ての水素結合ネットワークを形成することができるコンフォメーションは1つのみであった。その単体コンフォマーおよび水分子を包接したクラスタの構造を図5に示す。すなわち、ある1つの単体コンフォマーが図3の水素結合ネットワークを形成できるかどうか調べることでD-Iを図5のように帰属できた。発表では、TD-DFT計算、振動数計算によって、さらに詳しく解析し、M1-M4およびA-Cの構造も決定する。

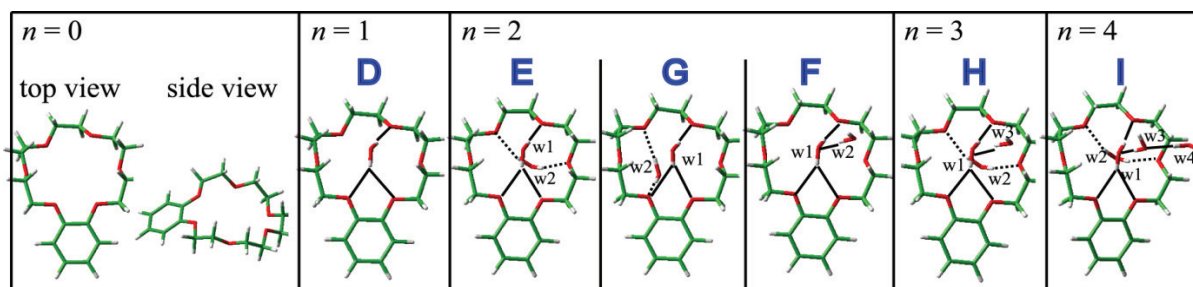


図5 B18C6単体とB18C6-(H₂O)₁₋₄の最適化構造