2A08　(3*n*-crown-*n*)-phenol 錯体のレーザー分光

（広島大院・理）○日下 良二、井口 佳哉、灰野 岳晴、江幡 孝之

【序】　クラウンエーテルは環状のエーテル分子であり、その空孔内に金属イオンなどを取り込む（包接する）ことができる。また、エーテル酸素との水素結合によって中性分子でさえ包接できる。これらの包接機構を決定づける要因の１つとして分子骨格の柔軟性が挙げられる。実際に我々は、dibenzo-18-crown-6 が柔軟なコンフォメーションを変化させることで水またはアンモニア分子を選択的、効率的に包接することを明らかにした[1]。一方、クラウンエーテルの空孔サイズが大きくなるにつれ、とり得るコンフォメーションが劇的に複雑になってゆくので、空孔のサイズに依存して包接能力が変化すると考えられる。本研究では、図１に示したような一連の 3*n*-crown-*n* [12C4(*n*=4), 15C5(*n*=5), 18C6(*n*=6), 24C8(*n*=8)]を対象にし、中性分子との錯形成に及ぼす空孔サイズの影響を調べることを目的とした。ゲスト分子としてフェノールを選び、その電子遷移をプローブすることで、クラウンエーテルとフェノール間に働く水素結合および分散力により形成した錯体の構造を調べた。

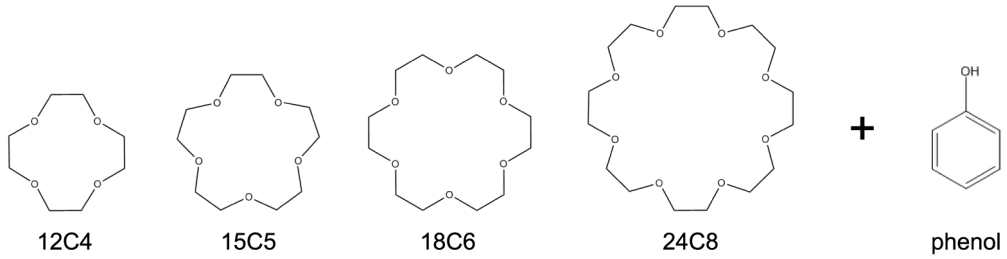

図１．空孔のサイズが異なった４種のクラウンエーテルとフェノール

【実験法および解析方法】　液体または固体試料をポリイミド製のパルスノズル先端部に装填、加熱気化(40-100 ºC)させ、フェノール蒸気/He 混合気体と共に真空中へ噴出し、クラウンエーテルとフェノールの錯体を生成した。LIF、IR-UV 二重共鳴、UV-UV ホールバーニング分光法によって、ジェット冷却された錯体の電子、赤外スペクトルの観測および存在する分子種の個数を同定した。錯体の構造は、分子力場(MMFF94s)計算による異性体の探索および DFT(M05-2X/6-31+G*, ωB97X-D/6-31++G**)計算による安定性の評価をした後、実測と理論計算による電子遷移および赤外スペクトルの比較から決定した。

【結果と考察】　図２(a)に phenol-H_2O および$(phenol)_2$、図２(b)-(g)に種々のエーテルとフェノール錯体の LIF スペクトルを示す。このエネルギー領域に現れているバンドは pheno-H_2O や$(phenol)_2$と同様にフェノール単体のオリジン(36348 cm^{-1})に比べ 300-700 cm^{-1} ほど低波数側にシフトしているので、フェノール OH がエーテル酸素に水素結合した錯体のバンドであることを示唆している。赤丸でラベルしたバンドは ether-$(phenol)_1$ 錯体のそれぞれの異性体のオリジンである。これらよりも低波数側の弱いバンドやバックグラウンドのブロードなバンドは、少量存在する異性体あるいは ether-$(phenol)_{n>1}$ 錯体によるものである。主に存在する異性体の数に注目すると、DEE および dioxane は１種類ずつしか存在しないが、12C4 と 15C5 はそれぞれ３および２種類と単純なエーテルに比べ増加している。これは空孔のサイズが大きくなると、フェノール分子が水素結合できるコンフォメーションおよびエー

テル酸素が単純に増加するためであると考えられる。これらに対し、空孔サイズがさらに大きくなるにもかかわらず、18C6 の異性体は 1 種類しか存在しない。さらには、24C8 の異性体の数は再び増加していることから、phenol 分子は 18C6 の空孔の中でだけ特異的に収まっている（余計な隙間がなく無駄のない構造で相互作用している）と予想できる。

以上の予測を検証するために、一連の計算法によって錯体構造を決定した。その結果の一部である 18C6-phenol 錯体の最安定構造を図３に示す。この錯体は OH…O を介した水素結合だけでなく、エーテルの CH で phenol を両サイドから挟み込むことにより他の異性体より大きく安定化している。従って、CH-π 相互作用が決め手となって phenol 分子は 18C6 の空孔内にベストフィットしていると帰結した。これらの結果は、クラウンエーテルが CH によって補足的に分子を包接することが可能であるという新たな包接機構の例を示している。

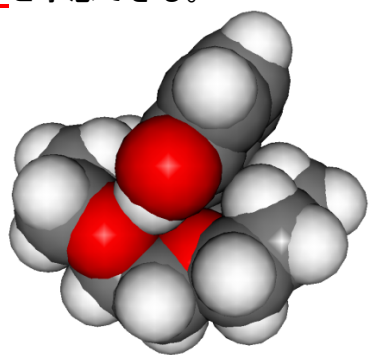

図３. 18C6-phenol 錯体の構造

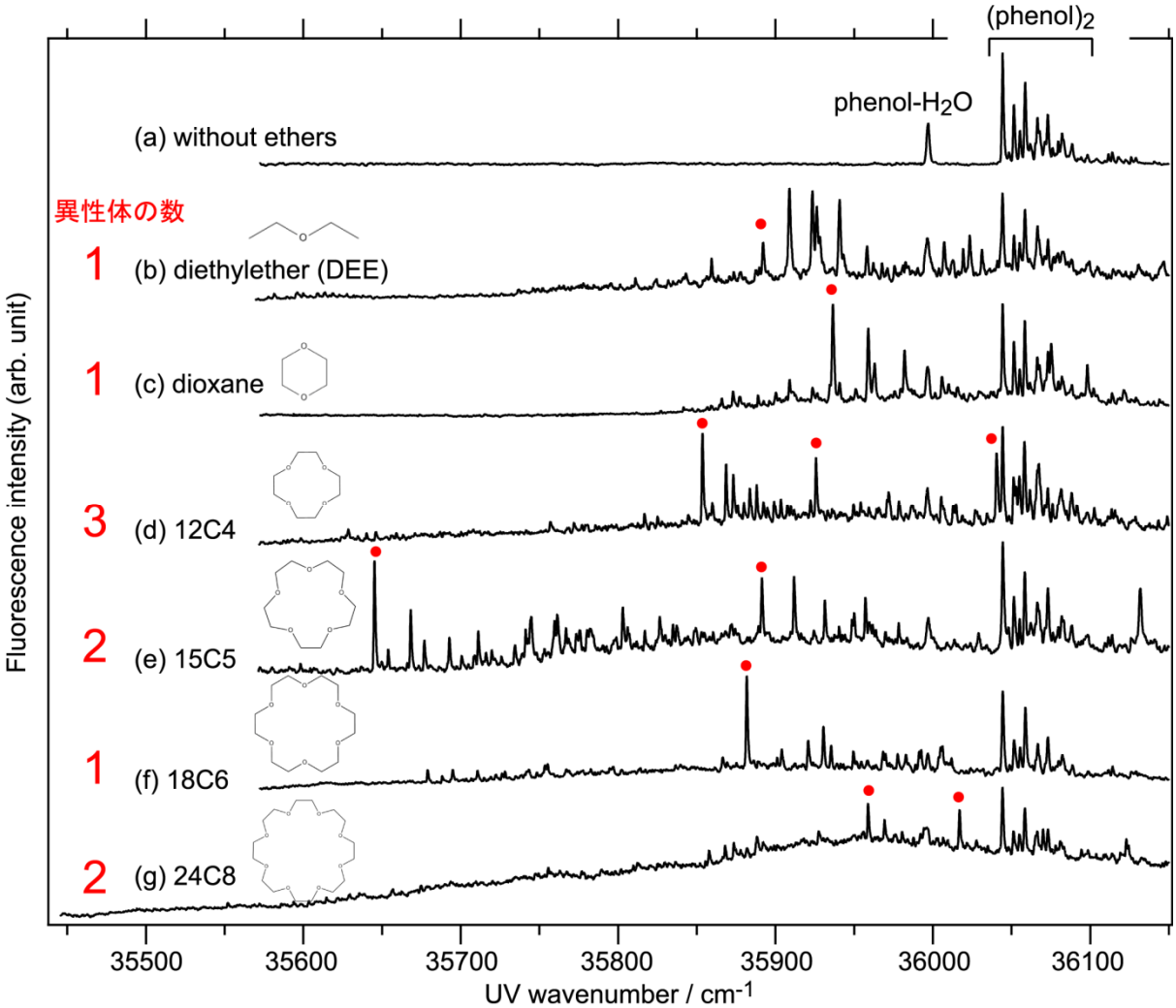

図２. phenol-H_2O、$(phenol)_2$、および種々のエーテルとフェノール錯体のLIFスペクトル。赤丸でラベルしたバンドはether-$(phenol)_1$ 錯体のそれぞれの異性体のオリジン。

---

[1] R. Kusaka, S. Kokubu, Y. Inokuchi, T. Haino, T. Ebata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 6827 (2011)