

4P-004

[(3nCn)クラウンエーテル・フェノール]安定錯体形成におけるホスト分子のサイズ依存の検証

(広島大院・理) 江幡 孝之, 日下 良二, 井口 佳哉

Structures of (3n-crown-n)-phenol (n=4, 5, 6, 8) host-guest complexes

(Hiroshima University) T. Ebata, R. Kusaka, Y. Inokuchi

[序] クラウンエーテル(CE)は、超分子化学における包接化合物として現在でも活発な研究が行われているホスト分子である。CEは受容体としての能力とともにゲスト種のサイズ認識に特徴を持つが、その機構はCEのもつ空孔のサイズ、柔軟性、そして溶媒の影響等、様々な因子で支配される。我々の研究グループでは、これらの要因を分子レベルで解明するために、これまで気相極低温条件でフェニル基を発色団として置換したCE(ジベンゾ-18-crown-6(DB18C6), ベンゾ-18-crown-6(B18C6))と比較的簡単なゲスト種(アルカリイオン, 水分子, メタノール等)との包接化合物を生成し、レーザー分光と量子化学計算により、CEがゲスト種を取り込む際の構造変化や溶媒効果、結合エネルギーについて研究を行ってきた。本発表では、より複雑な構造を持つゲスト分子として phenol と種々の大きさの CE との包接化合物(図1)を形成し、CEのサイズと柔軟さが安定錯体構造形成におよぼす効果を調べ、“鍵と鍵穴”効果を検証した。

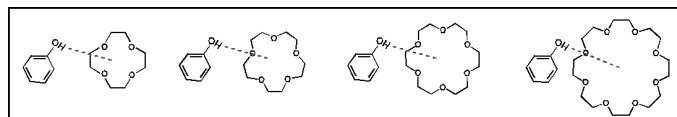


図1. 3n-C-n (n=3-6, 8)---phenol 錯体

[実験]ホスト分子に 3nCn(n=4, 5, 6, 8), ゲスト分子に phenol を用いて 3nCn---phenol 分子間錯体を超音速ジェット中で生成し、phenol 発色団を利用してレーザー誘起蛍光法により錯体の電子スペクトルを観測した。さらに、UV-UV hole burning (UV-UV HB) 法による異性体の選別と IR-UV double resonance (IR-UV DR) 法によりそれぞれの異性体の CH, OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを観測した。[結果]図2に、観測した phenol と種々の CE との錯体の S₁-S₀ 電子スペクトルとマークしたバンドをモニターして測定した UV-UV HB スペクトルを示す。この観測結果から、超音速ジェット中に形成される 3nCn---phenol 分子間錯体

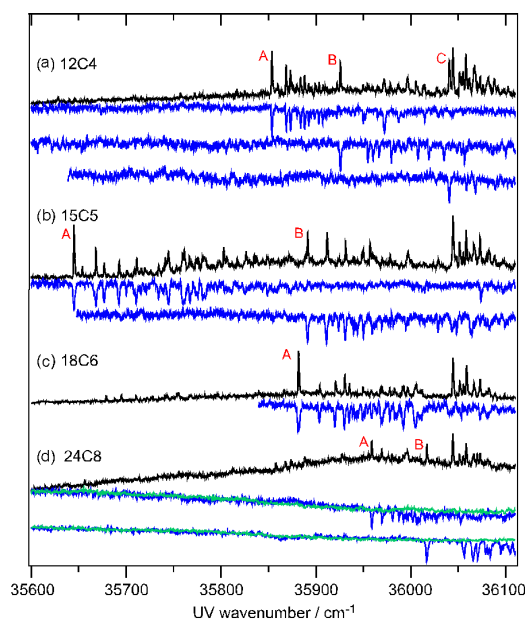


図2. 3nCn-phenol 錯体のS₁-S₀ LIFスペクトルとマークしたバンドのUV-UV HB スペクトル

の安定異性体数が、 $n=4, 5, 6, 8$ でそれぞれ 3, 2, 1, 2 であることが分かった。このことより我々は、 $18C6 \cdots phenol$ 錯体のみ 1 種類の特異的な安定錯体が形成されると結論した。錯体中で Phenol は水酸基を持つために CE と水素結合を形成していると考えられる。また、CE の CH 基と Phenol π 電子との相互作用も錯体構造に重要な影響を与える。そこで、各錯体の OH と CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを観測した(図3)。図3から分かるように $3nCn \cdots phenol$ 錯体で phenol OH 基の伸縮振動は、 $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ の領域に現れ σ -型水素結合をしていることが分かるが、特に $18C6$ との錯体で他の CE に比べ特異的に大きな振動数低下は見られてはいない。すなわち、 $18C6 \cdots phenol$ は、特に水素結合が強くて安定であるわけではないことが分かる。次に、ベンゼン環の CH 伸縮振動をみると、phenol 単体や水分子、エーテル分子との錯体の場合に比べ $3nCn \cdots phenol$ 錯体では振動構造が著しく変化している。つまり、 $3nCn \cdots phenol$ 錯体において phenol のベンゼン環部分も錯体形成に大きく関与していることを示唆している。

そこで、 $3nCn \cdots phenol$ 錯体の予想される安定構造を求めた。Macromodel(v9.1)を用いた分子力場計算により 20 kJ/mol 以下の安定構造をまずもとめ、さらに密度汎関数計算(M05-2X/6-31+G*, wB97X-D/6-31++G*)で、最適化構造を求めた(図4)。図4では、すべての $3nCn \cdots phenol$ において phenol OH 基がエーテル酸素に水素結合した構造であるが、 n が大きくなるに従って CE が柔軟な構造を持つために phenol を周りから取り込む(包接)構造になることが分かる。錯体のエネルギーをみると、 $18C6 \cdots phenol$ 錯体のみ最安定と 2 番目に安定な構造とのエネルギー差が最も大きいことが分かり、この結果は実験での観測結果を支持している。このことより、 $3nCn \cdots phenol$ はそれぞれの形が適合し“鍵穴と鍵の関係”になって特異的な安定構造を形成すると結論した。

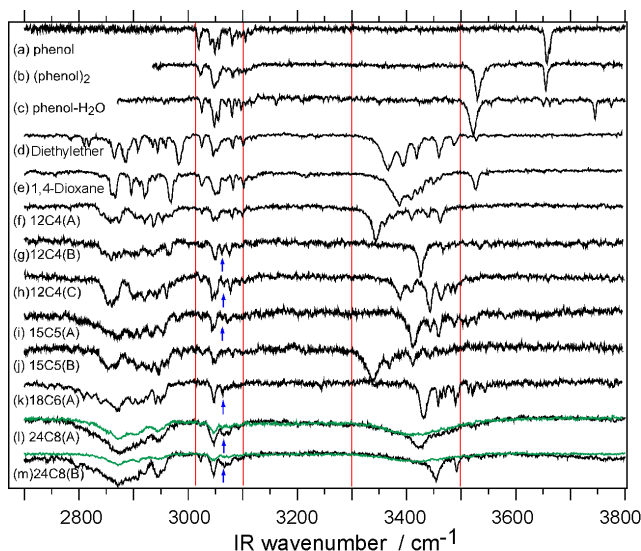


図3. 種々のphenol分子間錯体のIR-UV DRスペクトル

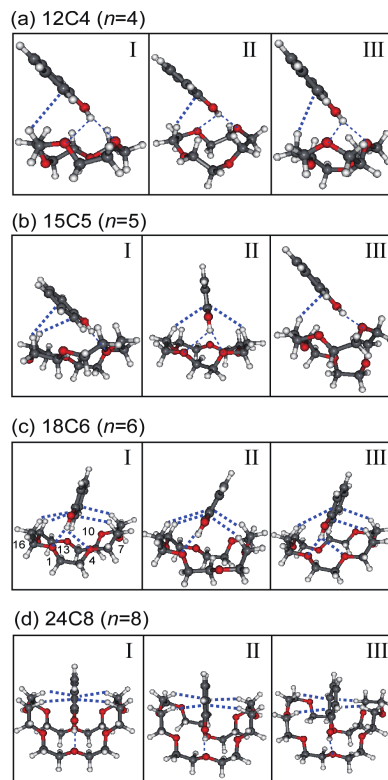


図4. $3nCn \cdots phenol$ 錯体の安定構造。(エネルギー的に最安定から3番目まで安定な構造のみ示してある。)