

1A14

フェノール誘導体…18-crown-6 錯体における構造選択的包接

(広島大院・理) ○森島史弥、井口佳哉、灰野岳晴、江幡孝之

Cage effects in phenol derivative…18-crown-6 host-guest complexes in gas phase

(Hiroshima University) ○Fumiya Morishima, Yoshiya Inokuchi, Takeharu Haino and

Takayuki Ebata

【序論】 機能性分子の持つ分子認識能力は超分子化学の中で中心的な役割を担っている。その中でも大環状構造を持つクラウンエーテル(CE)は金属カチオンに対して強いサイズ選択的包接を示すことが知られている。更に我々の研究室では、CE-Phenol 中性錯体の構造を調べることで CE が中性分子に対してもサイズ選択的包接を示すことを明らかにした¹。今回我々はホスト分子に 18-Crown-6(18C6)、ゲスト分子にベンゼンジオールやアミノ酸誘導体のような複数の配座異性体を持つ中性分子を選び錯体形成をさせ、18C6 の持つ配座/位置異性体選択性を明らかにし、その選択性が複数の分子間相互作用の相乗効果で引き起こされていることを解明した。

【実験】 超音速ジェット法により生成された極低温気体試料分子に紫外・赤外レーザーを導入し、電子励起及び振動スペクトルを観測した。ホスト・ゲスト分子はそれぞれ別の試料室に封入され、独立に加熱することで蒸気圧を制御し、He キャリアガスとともに背圧 3.5 atm で真空中にパルスとして噴出させた。これらによって得た結果を、並列して行った量子化学計算の結果と比較することで各ホスト-ゲスト錯体の安定構造の決定を行った。

【結果・考察】 表 1 にゲスト分子が単体状態で取り得る配座異性体数を示してある。ベンゼンジオールと呼ばれる

ヒドロキノン(HQ)・レゾルシノール(RE)・カテコール(CA)の内、単体の HQ と RE は OH 基の回転によりそれぞれ 2 つと 3 つの安定構造が考えられる。一方、単体の CA では隣接する OH 基間で分子内水素結合を形成するため、配座異性体数は 1 つのみとなる。チラミン(TA)は柔軟な構造を持っており、単体では 9 つの配座異性体が考えられる。18C6 と各ベンゼンジオールの

1:1 ホスト-ゲスト錯体の電子励起スペクトルを測定したところ、観測された異性体数はそれぞれ 18C6-HQ:1, 18C6-RE:1, 18C6-CA:1, 18C6-TA:2 であった。

[18C6-HQ 錯体] HQ は 2 つの OH 基の配向により *cis*-HQ, *trans*-HQ、二つの配座異性体を持つが、18C6 との錯体形成によりその異性体数は 1 つに減少している。このことは 18C6 が HQ に対して配座異性体選択的な包接を示すことを意味している。量子化学計算によって得られた安定構造を比較することで、18C6-*cis*-HQ は 18C6-*trans*-HQ に比べ 23kJ/mol 以上も安定であることが分かり、更にこの安定性の違いは 18C6 と CA 間の双極子-双極子相互作用

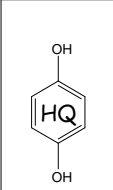
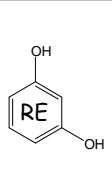
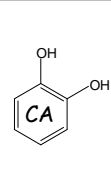
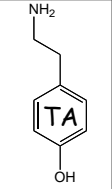
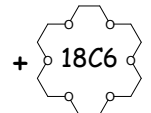
				
monomer	2	3	1	9
+ 	1	1	3	2

表 1 ゲスト分子単体に可能な配座異性体数と
18C6 と錯形成した際に観測された異性体数

の有無によって生じていることが明らかとなった。

[18C6-RE 錯体] IR スペクトルの結果から、18C6-RE 錯体中の RE 分子は 2 つの OH 基が共に 18C6 と水素結合を形成していることが分かった。更に量子化学計算の結果を見ると、RE と 18C6 の幾何構造の問題から、単体 RE に考えられる 3 つの配座異性体の内 1 つのみが 18C6 と 2 つの水素結合を形成することが可能で、その他は最大でも 1 つの水素結合しか形成できないことが分かった。このことから、この系で見られた配座異性体選択性は分子間の水素結合により引き起こされていることが明らかとなった。

[18C6-CA 錯体] 単体 CA 分子に考えられる安定構造は 1 つであるにもかかわらず、18C6 との錯体形成により 3 つの異性体水素結合が開裂され、18C6 と別々に分子間水素結合を形成している異性体の存在が観測されている。これは 18C6 と CA が特異的に安定な錯体構造を形成していないこと示唆している。しかし IR スペクトル測定の結果から、18C6 との錯体形成により単体 CA での OH 間の分子内が明らかとなった。この結果は 18C6 がゲスト分子の構造を非常に強く制御する能力があることを示すものである²。

[18C6-TA 錯体] 図 1 上段に TA 単体と 18C6-TA 錯体の LIF スペクトルを示す。極低温条件下では TA 単体がとり得る 9 つの配座異性体の内、7 つのみが観測される (band A-G)。しかし 18C6-TA 錯体では 2 つの異性体しか観測されず (band 1, 2)、この結果は HQ, RE の結果同様、18C6 の TA 分子に対する配座異性体選択能力あるいは配座固定能力を示唆している。

図 1 下段に、TA 単体及び 18C6-TA 錯体の実測の IR スペクトルを示す。TA 単体に帰属される band A-G はすべて、フリーな OH 伸縮振動領域にバンドを示している。TA は分子内に NH 基を持っており 3400 cm^{-1} 付近に NH 伸縮振動の吸収を示すが、極めて小さな吸収強度のため今回の測定では有意な信号として観測されなかった。一方 18C6-TA 錯体では 2 つの異性体とも、約 200 cm^{-1} レッドシフトした水素結合 OH 伸縮振動バンドを示している。TA は分子内に OH と NH 二つの水素結合サイトを持っており、量子化学計算により OH のみが 18C6 と水素結合しているものと、OH と NH の両方が水素結合しているものが安定構造として得られた。それらを基に計算で求めた IR スペクトルが図 1 下段に黒で示してある。これを見ると NH が水素結合した錯体では 3300 cm^{-1} 付近に吸収を示しているが、実測ではその領域にバンドは現れていないため、観測された 18C6-TA 錯体で NH はフリーな状態であることが分かった。講演では実験で観測した錯体の構造決定に対する、より詳細な議論を行う。

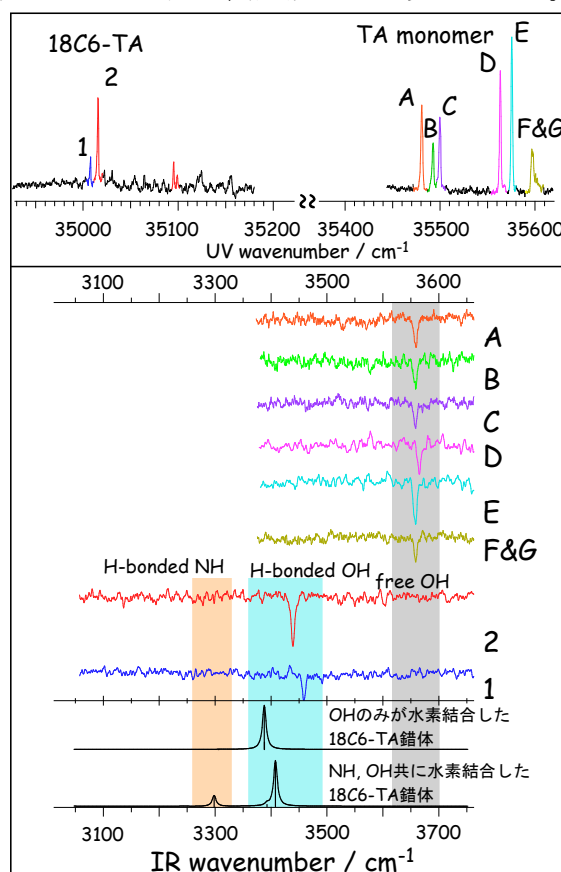


図 1 (上)チラミン(TA)単体と 18C6-TA 錯体の LIF スペクトルと、(下)各 0-0 バンドで測定した IR スペクトル。