

Laser spectroscopic and theoretical study
on the structure and photochemistry of host-guest complexes
(気相レーザー分光と理論計算によるホスト-ゲスト錯体の研究：構造と光化学)

構造物理化学研究室 森島 史弥

本学位論文はホスト-ゲストの構造と機能の原理解明を目指した研究であり、本審査会ではその結果の一部を示す。クラウンエーテル(CE)は図 1 上部に示すような $-(CH_2-CH_2-O)-$ をユニットとした環状エーテル分子であり、その中心には空孔を持ち骨格原子数の違いによって空孔の大きさが異なる。CE はサイズ選択性という機能を持った分子として広く知られたホスト分子であり、水溶液中においてその空孔サイズに合う金属イオンをサイズ選択的に包接する機能を有している。CE のもう 1 つの特徴は非常に高い柔軟性で、その骨格構造は容易に変化する。本研究ではこの柔軟な分子構造に着目し、中性分子をゲストとして CE のより複雑な分子認識能力とその原理の解明を目指した。

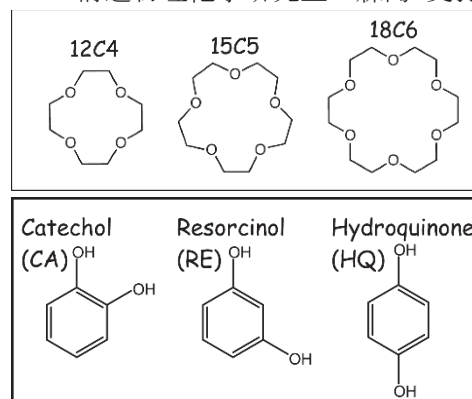


図 1 Crown Ether と Benzenediol

本審査会では CE として 18C6 を使い、ゲスト分子として図 1 下部に示す Benzenediol(Catechol: CA, Resorcinol: RE, Hydroquinone: HQ)を用いた研究結果を示す。ゲスト分子は 2 つの水酸基の配向の違いによりいくつかの配座異性体が存在する。また中性分子であるため CE との錯体形成においてイオン性の相互作用を持たない。このような中性ゲスト分子に対する 18C6 の包接能力について研究を行った。

I. ホスト-ゲスト包接錯体の構造と選択性

超音速ジェット法により生成した極低温気相分子錯体に対する種々の分光実験の結果と理論計算により、18C6 と中性ゲスト分子のホスト-ゲスト包接錯体構造を決定した。

[18C6・CA] 図 2 は 18C6 と CA が包接錯体を形成する過程での構造変化による不安定化と錯体形成による安定化を示したものである。包接過程において 18C6 と CA は互いに構造を歪め合い、CA は分子内水素結を開裂させることで全体として 17 kJ/mol 以上不安定な構造となる。しかし、錯体形成により新たに形成される分子間水素結合や $CH\cdots\pi$ 相互作用などの共同効果で

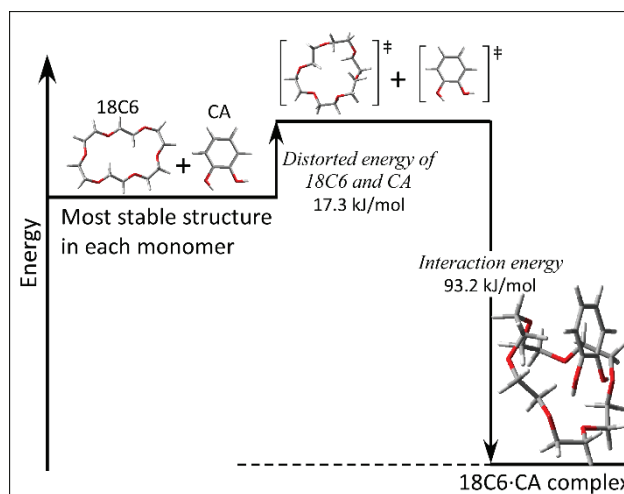


図 2 18C6・CA 包接錯体形成過程のエネルギーダイアグラム

90 kJ/mol 以上もの安定化エネルギーを得て最適な構造を持つホスト-ゲスト錯体を形成する。以上から、18C6・CA 錯体の形成過程が、“lock-and-key” model で表されるような rigid model ではなく酵素-基質反応でみられる flexible な“Induced-fit” model による説明が適切であるといえる。

[18C6・RE] 図 3 は RE 単体に可能な 3 つの配座異性体と実験によって観測された 18C6・RE 錯体の安定構造を示している。18C6・RE 錯体では、RE 単体で最も不安定な配座異性体である III が選択的に包接された構造

のみが安定に存在していた。この選択性は配座異性体 III が錯体形成において得る分子間水素結合の安定化が、他の異性体に比べて特異的に大きいことに起因している。

[18C6・HQ] 18C6・HQ 錯体においても 18C6・RE 錯体と同様に構造選択性が観測された。ただしこの系では、18C6 と HQ の間に働く双極子-双極子相互作用が主体となって選択性を発現していた。

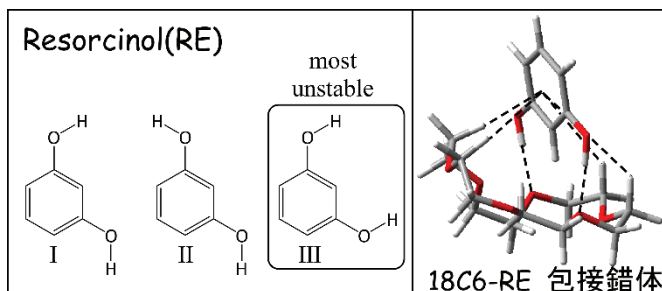


図3 RE単体に可能な3つの配座異性体と18C6・RE錯体の構造

以上から 18C6 は中性ゲスト分子を包接する際に、様々な分子間相互作用を介して構造選択性を示すことが明らかとなった。

II. 光化学特性の改変

18C6・CA 錯体でみられたような分子内水素結合開裂などの大きな構造変化は、ゲスト分子の電子状態に変化を与える。そこでこのような構造変化に付随したゲスト分子の光化学特性変化の観測を試みた。図4に示すのは CA 単体と 18C6・CA 錯体の極低温孤立気相系における S_1 電子励起状態寿命である。CA 単体は特異な電子状態に起因して、 S_1 状態寿命は 8 ps と極めて短い。しかし 18C6 とホスト-ゲスト錯体を形成すると S_1 状態寿命は 10.3 ns と 1,000 倍以上長くなり、18C6 が CA の S_1 状態寿命を延ばす機能を有することがわかった。以上の研究は気相中のものであるが、この様な錯体が溶液中でも形成されるかを調べた。

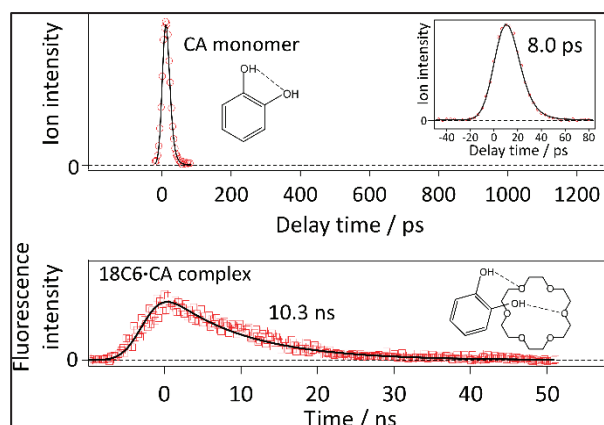


図4 孤立気相系中の CA 単体と 18C6・CA 錯体の励起状態寿命

図5はシクロヘキサン溶液中の CA (10^{-4} M) と 18C6 の存在比を段階的に変化させながら測定した蛍光スペクトルである。室温シクロヘキサン溶液中の CA の蛍光量子収率も孤立気相系と同様に小さく、ほとんど蛍光を発さない(図中黒のスペクトル)。この溶液中の 18C6 の存在比を増加させていくと、蛍光強度の増加が観測された。そこで、溶液中における CA の S_1 状態寿命を測定すると、CA 単一溶液に対して 18C6 混合溶液における蛍光寿命の伸長がみられた。この結果は溶液中でも CA と 18C6 がホスト-ゲスト錯体を形成し、18C6 がゲスト分子の S_1 状態寿命を延ばす機能を有することを意味している。またシクロヘキサン溶液中の存在比に対して全蛍光量をプロットすることで、 $18C6 + CA \rightleftharpoons 18C6 \cdot CA$ における平衡定数 $\log K_{eq}$ を 2.30 と見積もることができた。これは $18C6 + M^+ \rightleftharpoons 18C6 \cdot M^+$ ($M = Li, Na$) における平衡定数 $\log K_{eq} = 2.34, 2.31$ に匹敵する値であり、室温溶液中においても 18C6 と CA が強固な相互作用によって錯体形成をしていることを示すものである。

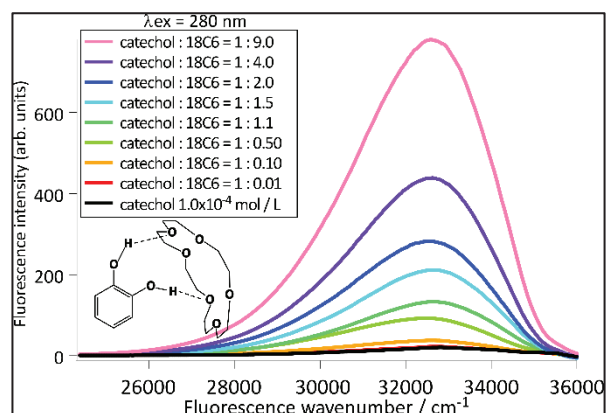


図5 シクロヘキサン溶液中の CA:18C6 比率変化に対する蛍光強度変化

と、CA 単一溶液に対して 18C6 混合溶液における蛍光寿命の伸長がみられた。この結果は溶液中でも CA と 18C6 がホスト-ゲスト錯体を形成し、18C6 がゲスト分子の S_1 状態寿命を延ばす機能を有することを意味している。またシクロヘキサン溶液中の存在比に対して全蛍光量をプロットすることで、 $18C6 + CA \rightleftharpoons 18C6 \cdot CA$ における平衡定数 $\log K_{eq}$ を 2.30 と見積もることができた。これは $18C6 + M^+ \rightleftharpoons 18C6 \cdot M^+$ ($M = Li, Na$) における平衡定数 $\log K_{eq} = 2.34, 2.31$ に匹敵する値であり、室温溶液中においても 18C6 と CA が強固な相互作用によって錯体形成をしていることを示すものである。

【公表論文】 [1] *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 8201-8208. [2] *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 13543-13555. [3] *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *10*, 1021. [4] *P.C.C.P.*, **2016**, *18*, 8027-8038.