

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	木田 基
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
<p style="text-align: center;">Geometric and Electronic Structures of Host-Guest Complex Ions Investigated by Cold Gas-Phase Spectroscopy</p> <p style="text-align: center;">(極低温・気相分光法によるホスト-ゲスト錯イオンの立体構造と電子状態に関する研究)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	井口 佳哉	
審査委員	教 授	灰野 岳晴	
審査委員	教 授	齋藤 健一	
審査委員	准教授	高口 博志	
〔論文審査の要旨〕			
<p>クラウンエーテルは環状分子の一種であり、その空洞の中に様々な化学種（ゲスト）を取り込む性質を持つ。クラウンエーテルは、その空洞の大きさに応じたゲスト選択性を示すことがよく知られている他、様々な機能性分子の基本構造として広く使用されている。本研究では、極低温気相分光、溶液の分光測定、および量子化学計算により、クラウンエーテルの光化学特性や、機能性超分子の形成起源などに焦点を当て、クラウンエーテルイオン錯体の立体構造や電子状態との関係を明らかにすることを目的とする。</p> <p>本研究では、エレクトロスプレーイオン源、極低温イオントラップ、飛行時間型質量分析計を組み合わせた独自の極低温イオン分光装置を用いて、気体状態・極低温条件下におけるクラウンエーテルイオン錯体の紫外スペクトルを観測した。これにより、スペクトルをブロード化させる要因である溶媒効果・温度効果を除去した高分解能スペクトルを得ることが可能となった。さらに、紫外-紫外二重共鳴分光法を行うことにより、立体構造の異なる配座異性体を分離して観測し、異性体数とその構造を実験的に決定した。実験によって得られた紫外スペクトルを量子化学計算により解析することで、クラウンエーテルイオン錯体の立体構造や電子状態を調査した。また、溶液中に生成するクラウンエーテルイオン錯体の紫外吸収スペクトルを観測し、その電子状態を議論した。</p> <p>最初に、エーテル環の大きさが異なる 4 種のジベンゾクラウンエーテル (dibenzo-15-crown-5, dibenzo-18-crown-6, dibenzo-21-crown-7, dibenzo-24-crown-8) の K^+イオン包接錯体について極低温気相条件下で紫外スペクトルを観測した。K^+(dibenzo-15-crown-5)、K^+(dibenzo-18-crown-6)、K^+(dibenzo-21-crown-7)がシャープな振電バンドを与えるのに対して、K^+(dibenzo-24-crown-8)は極低温気相条件下にも関わらずその紫外スペクトルは非常にブロードになっており、その他の包接錯体とは異なる電子構造を持っていることが示唆された。K^+(dibenzo-24-crown-8)について量子化学計算によりその安定構造を計算すると、K^+(dibenzo-24-crown-8)は他の包接錯体に比べて、2 つのベンゼン環の距離が、非常に近い立体配座を取っていることがわかった。さらに、dibenzo-24-crown-8</p>			

と NaCl, KCl, RbCl, CsCl それぞれのメタノール混合溶液について、蛍光スペクトルを測定したところ、KCl との混合溶液のみ、dibenzo-24-crown-8 単体のスペクトルからの長波長シフトが観測された。以上の結果から、dibenzo-24-crown-8 は K^+ イオンを包接することで、2 つのベンゼン環が重なり合う立体配座を取り、それらが分子内でエキシマーを形成することが明らかとなった。このことにより、dibenzo-24-crown-8 という市販の試薬が K^+ イオンを選択的に検出する蛍光プローブとしての応用が可能であることを新たに見出した。

さらに、プロトン付加ジベンジルアミン ($dBAMH^+$) と 3 種のクラウンエーテル (15-crown-5, 18-crown-6, 24-crown-8) の錯イオンについて研究を行った。これらの錯体の中で、24-crown-8 錯体のみ溶液中で、 $dBAMH^+$ がクラウンエーテルのリング中を貫通した擬ロタキサン構造を形成することが知られている。 $dBAMH^+(15-crown-5)$, $dBAMH^+(18-crown-6)$, $dBAMH^+(24-crown-8)$ はいずれもシャープな振電バンドを与えているが、これらの錯体の発色団はいずれも $dBAMH^+$ であるにもかかわらず、互いに全く異なる形状を示している。このことから、それぞれの錯体は全く異なる立体構造を取っていることがわかる。実際に、量子化学計算により解析を行うことで、錯体の立体構造を決定したところ、 $dBAMH^+$ の立体配座は、それぞれの錯イオンで大きく異なっており、かつ気相中においても擬ロタキサン構造を形成するのは 24-crown-8 錯体のみであることが明らかとなった。また紫外—紫外二重共鳴分光実験から、 $dBAMH^+(15-crown-5)$ と $dBAMH^+(18-crown-6)$ が 1 つの異性体しか存在しないのに対し、 $dBAMH^+(24-crown-8)$ 錯体は少なくとも 2 つ以上の異性体が存在することがわかった。さらに、 $dBAMH^+(15-crown-5)$ と $dBAMH^+(18-crown-6)$ の形成による主な分子間相互作用は $dBAMH^+$ とクラウンエーテルとの ion—dipole 相互作用、 $dBAMH^+$ の N—H とクラウンエーテルの O 原子との水素結合であるのに対して、 $dBAMH^+(24-crown-8)$ 錯体では、それに加えて $dBAMH^+$ のベンゼン環とクラウンエーテルの C—H との間に働く CH— π 相互作用も多数存在していることがわかった。これらの結果から、(1) 錯形成で複数の立体構造を取りうるエントロピー効果、(2) 多数の CH— π 相互作用による錯体の立体構造の安定化、の二つが $dBAMH^+(24-crown-8)$ 錯体における擬ロタキサン構造の形成に寄与していることが明らかとなった。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

(1) Selective Probing of Potassium Ion in Solution by Intramolecular Excimer Fluorescence of Dibenzo-Crown Ethers

Motoki Kida, Mayuko Kubo, Tomoyuki Ujihira, Takayuki Ebata, Manabu Abe and Yoshiya Inokuchi

ChemPhysChem, 19 (11) (2018) 1331–1335. (**Cover Feature**)

(2) Pseudorotaxanes in the gas phase: structure and energetics of protonated dibenzylamine–crown ether complexes

Motoki Kida, Daisuke Shimoyama, Toshiaki Ikeda, Ryo Sekiya, Takeharu Haino, Takayuki Ebata, Christophe Jouvet and Yoshiya Inokuchi

Phys. Chem. Chem. Phys., 20 (27) (2018) 18678–18687.

参考論文

(1) Ultraviolet Photodissociation Spectroscopy of the Cold K^+ •Calix[4]arene Complex in the Gas Phase

Yoshiya Inokuchi, Kazuki Soga, Kenta Hirai, Motoki Kida, Fumiya Morishima and Takayuki Ebata
J. Phys. Chem. A, 119 (31) (2015) 8512–8518.

(2) Conformation of Alkali Metal Ion–Benzo-12-Crown-4 Complexes Investigated by UV Photodissociation and UV–UV Hole-Burning Spectroscopy

Yoshiya Inokuchi, Maki Nakatsuma, Motoki Kida and Takayuki Ebata
J. Phys. Chem. A, 120 (32) (2016) 6394–6401.

(3) Geometric and Electronic Structures of Dibenzo-15-Crown-5 Complexes with Alkali Metal Ions Studied by UV Photodissociation and UV–UV Hole-Burning Spectroscopy

Yoshiya Inokuchi, Motoki Kida and Takayuki Ebata
J. Phys. Chem. A, 121 (5) (2017) 954–962.

(4) Geometric and Electronic Structures of Ag^+ (benzo-18-crown-6), Ag^+ (dibenzo-18-crown-6), and Ag^+ (dibenzo-15-crown-5) Complexes Investigated by Cold Gas-Phase Spectroscopy

Yuma Kitamura, Satoru Muramatsu, Motoki Kida, Takayuki Ebata and Yoshiya Inokuchi
J. Phys. Chem. A, 123 (42) (2019) 9185–9192.

(5) Conformation of alkali metal ion–calix[4]arene complexes investigated by IR spectroscopy in the gas phase

Kozue Wada, Motoki Kida, Satoru Muramatsu, Takayuki Ebata and Yoshiya Inokuchi
Phys. Chem. Chem. Phys., 21 (31) (2019) 17082–17086.

(6) Induced Fit of Crown Cavity to Ammonium Ion Guests and Photoinduced Intracavity Reactions: Cold Gas-Phase Spectroscopy of Dibenzo-18-Crown-6 Complexes with NH_4^+ , $CH_3NH_3^+$, and $CH_3CH_2NH_3^+$

Mayuko Kubo, Motoki Kida, Satoru Muramatsu and Yoshiya Inokuchi
J. Phys. Chem. A, 124 (16) (2020) 3228–3241.