

3A08 超音速ジェットレーザー分光によるジベンゾ-18-クラウン-6-エーテルの ゲスト分子認識機構の解明

(広島大院・理) 國分 聡、日下 良二、井口 佳哉、江幡 孝之

【序】クラウンエーテルはイオンや分子を選択的に包接することが知られている。当研究室ではクラウンエーテルのゲスト分子包接および認識のメカニズムや構造を解明する目的で超音速ジェット法とレーザー分光を用いて研究してきた。その結果 DB18C6 が種々のゲスト分子($H_2O, NH_3, MeOH, C_2H_2$)を包接する際に効率的に



包接するゲスト分子としない分子がある、すなわち分子認識を示すことを見出したので報告する。

【実験】DB18C6 粉末をポリイミド製のパルスノズルに導入し、約 110 に加熱することにより昇華させ、ゲスト分子および He キャリアガスとともに超音速ジェットとして真空チャンバー内に噴出した。この分子について LIF スペクトル、UV-UV hole burning スペクトル、IR-UV 二重共鳴スペクトルの観測を行った。

【結果と考察】(A) DB18C6 モノマーと DB18C6-(H_2O)₁ のコンフォメーション

図 1 に水を若干含んだ DB18C6 の LIF スペクトルを示す。これまでの研究より m1, m2 はモノマーのコンフォマーの、a は DB18C6-(H_2O)₁ の origin バンドである。図 2(a), (b), (e)にはバンド m1, m2, a をそれぞれモニターして得た CH 伸縮振動領域の IR-UV 二重共鳴スペクトルを示した。モノマーのコンフォマー m1 と m2 のスペクトルと比較して DB18C6-(H_2O)₁ のスペクトル(e)は alkyl CH の振動が全体的に低波数側にシフトしている。このことは、DB18C6-(H_2O)₁ のとモノマーのコンフォメーションが異なることを示唆している。

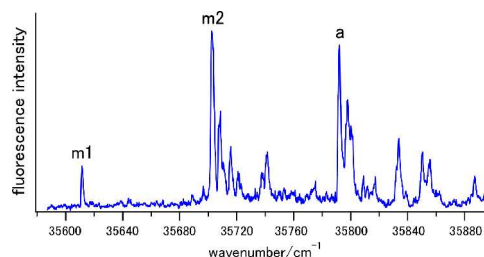


図 1. DB18C6 の LIF スペクトル

図 2 にこの結果と以前の研究内容を踏まえて計算を行ったモノマー(c), (d), (f)と(g)DB18C6-(H_2O)₁ の最適化構造と IR スペクトルを示す。(g)は H_2O がクラウン環の cavity 内に取り込まれる形で boat コンフォマーに包接されている。boat のコンフォマーを持つ(f),(g)の IR スペクトルは水の有無によらず実測のスペクトル(e)を再現しており、一方(c), (d)の boat ではないコンフォマーがモノマーのスペクトルを再現しているため、モノマー-m1, m2 に比べ DB18C6-(H_2O)₁ のコンフォメーションが異なるということが支持される。続いてゲスト分子として $NH_3, MeOH, C_2H_2$ を用いてこのような特徴が現れるかどうか検証し、DB18C6 の分子認識能力を明らかにした。

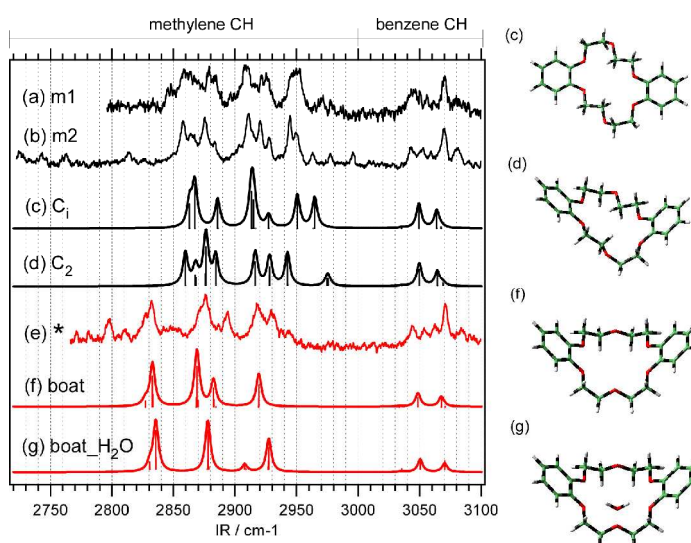


図 2. (a)モノマー-m1, (b)m2 および(c) DB18C6-(H_2O)₁, a の IR-UV 二重共鳴スペクトルと計算(B3LYP/6-31+G*)で得た構造とその IR スペクトル

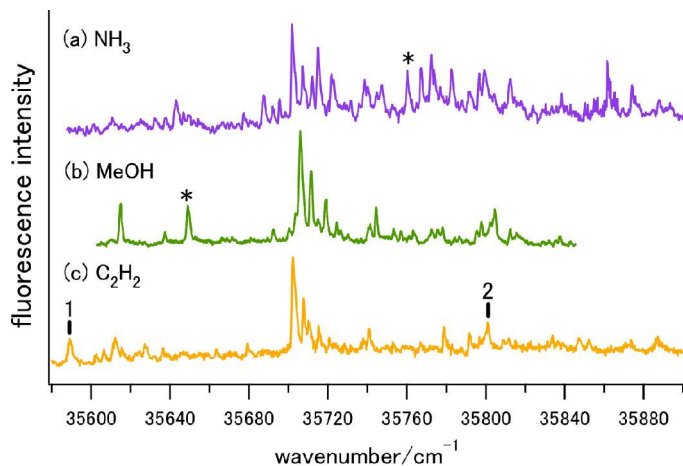


図 3 (a)NH₃, (b)MeOH, (c)C₂H₂を加えて観測した LIF スペクトル

(B)DB18C6- NH₃,-MeOH,-C₂H₂ のコンフォメーション

図 3 に(a)NH₃, (b)MeOH, (c)C₂H₂ を加えて観測した LIF スペクトルを示す。それぞれのスペクトルにはクラスターに由来する新たなバンドが多数現れているが、印をつけたバンドを示す分子種についてのみ言及する。図 4(a), (b)に比較のためモノマー m2 と DB18C6-(H₂O)₁ の

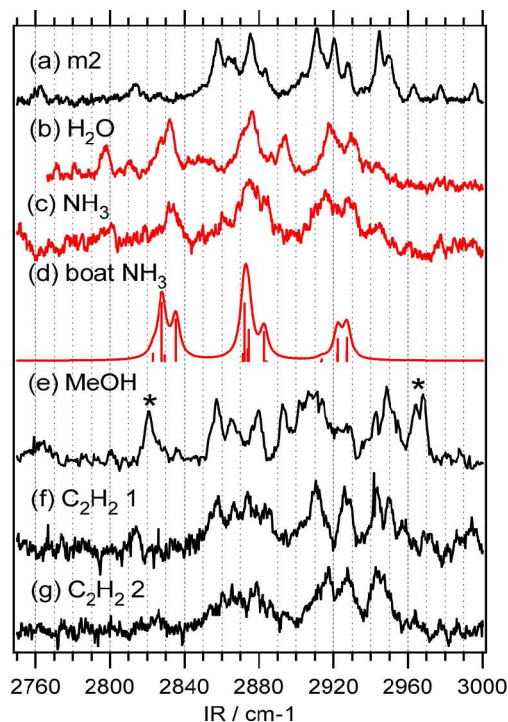


図 4 (a)モノマー m2 と DB18C6 (b)-H₂O, (c)-NH₃, (e)-MeOH, (f), (g) -C₂H₂の実測の IR スペクトルと図 5 の構造から計算で得られた CH 伸縮振動領域の IR スペクトル

また(c)DB18C6-NH₃, (e)DB18C6-MeOH, (f),(g)DB18C6-C₂H₂ の methylene CH 伸縮振動領域の IR スペクトルを、また(d)に図 5 の構造から計算で得られた IR スペクトルを示した。DB18C6-NH₃は H₂O と同じスペクトルパターンを示すが、MeOH と C₂H₂ はモノマーと同じスペクトルパターンを示していることが分かる。ただし、MeOH のスペクトルの 2820, 2970cm⁻¹ には methyl 基に由来する CH 伸縮振動が現れている(図中 * で示した)。したがって DB18C6-NH₃は H₂O と同様に boat コンフォマーであるが、DB18C6-MeOH, -C₂H₂ は共にモノマー型のコンフォメーションを維持していることが分かる。また、DB18C6-NH₃ の計算のスペクトル(d)は実測のスペクトルをよく再現している。これらのことから、NH₃ は H₂O と同様にコンフォメーションを boat に変化させてクラスターを形成するが MeOH と C₂H₂ ではクラスター

形成の際に構造変化が起こらない。すなわち、DB18C6 はゲスト分子を認識して自身のコンフォメーションを対応させていることが分かった。図 5(a)に DB18C6-NH₃ の NH 伸縮振動領域の IR スペクトルを示す。3310 と 3400cm⁻¹ に NH₃ の対称伸縮振動と非対称伸縮振動がそれぞれ見られる。(b)は boat コンフォマーに NH₃ が包接されたときの最適化構造とその IR スペクトルである。この構造は DB18C6-(H₂O)₁ の構造と同じように、boat コンフォマーの cavity 内に包接されている構造である。この計算結果は実測のスペクトルをよく再現しており、NH₃ は H₂O と同様の構造を示し、boat コンフォマーに包接されることが分かった。

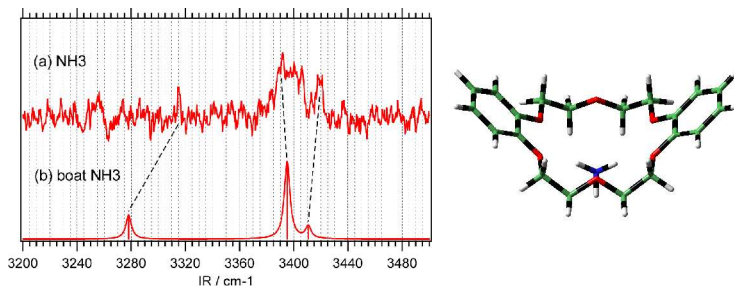


図 5 (a)DB18C6-NH₃の実測の IR スペクトルと計算(B3LYP/6-31+G*)で得た構造とその NH 伸縮振動領域の IR スペクトル