

2A12

18-crown-6 との錯体形成による benzenediol の構造と励起状態寿命の制御

(広島大・院理)○森島史弥、日下良二、井口佳哉、灰野岳晴、江幡孝之

Cold gas phase 18-crown-6·benzenediol complex: excited state lifetime elongation accompanied by structural modification.

(Hiroshima Univ.) ○Fumiya Morishima, Ryoji Kusaka, Yoshiya Inokuchi, Takeharu Haino, Takayuki Ebata

【序論】 包接化合物として広く知られているクラウンエーテル(CE)は、その環の大きさに対応した原子・分子・イオンと特異的に安定な錯体を形成するサイズ選択性を持った機能性分子である。これまで我々の研究室では、気相条件下で CE と中性分子との包接錯体の研究を行ってきた。例えばフェノール分子に対する CE の包接錯体におけるサイズ選択性の研究では、フェノール分子は 18-crown-6(18C6)と特異的に安定なホスト-ゲスト錯体を形成することが分かった[1]。今回我々はホスト分子を 18C6、ゲスト分子にベンゼンジオール(ヒドロキノン:HQ, レゾルシノール:RE, カテコール:CA)を選び包接錯体形成の研究を行った。その結果、各位置異性体ではホスト及びゲスト側のコンフォメーションが大きく異なり、また錯体形成によりゲスト分子の励起状態寿命にも大きな影響を与えることが明らかとなった。

【実験】 超音速ジェット法により生成・冷却された気体試料分子に紫外・赤外レーザーを導入し、LIF スペクトルを観測した。ベンゼンジオール・CE はそれぞれ別の試料室に封入され、加熱により独立に蒸気圧を制御し、He キャリアガスとともに背圧 4 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】 [ヒドロキノン:HQ]

HQ はフェノールの para-位が水酸基置換された分子である。図 1(a)上は、HQ 単体の S_1-S_0 電子励起スペクトルであり、下はその条件に 18C6 ガスを混合したものである。m1, m2 は、過去の研究によりそれぞれ cis-HQ, trans-HQ に帰属されている。18C6 ガスの混合により新たに観測されたバンド 1 は、HQ-18C6 錯体由来であると帰属した。この HQ-18C6 錯体の OH 伸縮振動領域の IR スペクトルを測定したところ、これは 1:1 錯体であり、HQ がもつ 2 つの OH 基の一方のみが 18C6 と水素結合を形成していることが明らかとなった(図 2)。フェノール-18C6 (1:1)錯体の安定構造とよく

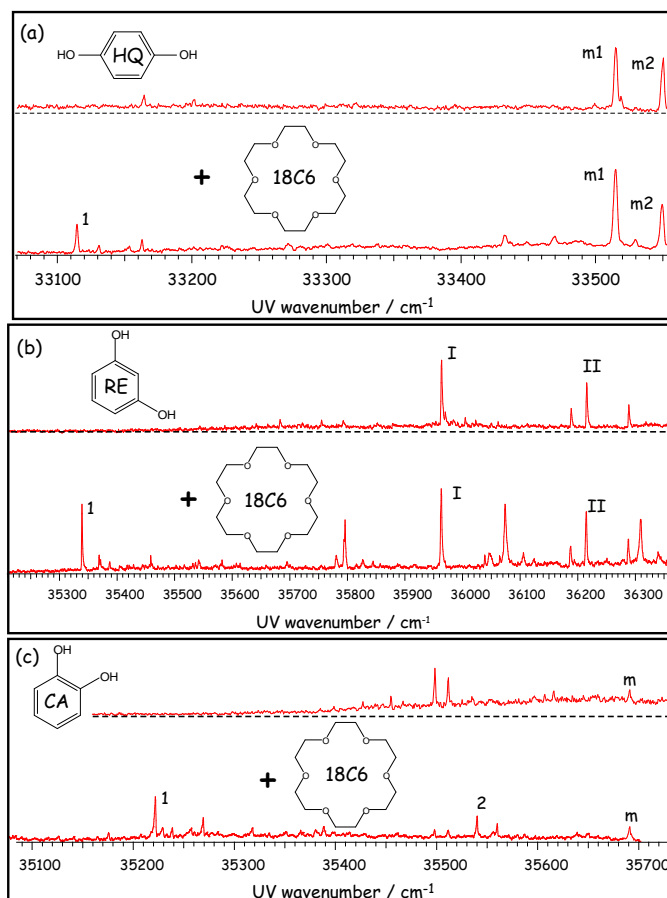


図 1 各ベンゼンジオール単体(上),
18C6 錯体の LIF スペクトル.(下)

似ており、量子化学計算によって予想された最安定構造はこれらの実験結果をよく再現した。

[レゾルシノール:RE] RE はフェノールの meta-位が水酸基置換された分子である。図 1(b)(上)RE 単体と(下)RE-18C6 錯体の S_1 - S_0 電子励起スペクトルを示す。過去の研究で、RE 単体には 3 つの可能な配向異性体があるが、極低温の超音速ジェット中ではその内 2 つのみ存在することが知られている。実際、我々も 2 つのバンド(I, II)を観測した。18C6 ガスを混合すると新たに多くの高強度なバンドを観測した。UV-UV hole-burning 法により新たに観測されたバンドの全てはバンド 1 の化学種に帰属できることが分かり、この化学種を RE-18C6 錯体であると帰属した。OH 伸縮振動領域の IR スペクトルの結果は、RE は HQ と異なり 2 つの OH 基ともが 18C6 と水素結合を形成し、安定な錯体構造となっていることを示すものであった。さらに量子化学計算との比較により、RE が 18C6 と 2 つの水素結合を形成するためには、単体では取り得なかった異性体の構造になることが明らかとなった(図 2)。この結果から、18C6 がゲスト分子の構造を強く制御する能力があることが分かった。

[カテコール:CA] CA はフェノールの ortho-位が水酸基置換された分子である。この分子の大きな特徴は隣接する 2 つの OH 基が分子内水素結合を形成していることである。図 1(c)で観測されたバンド m は CA 単体に帰属されるが、CA の S_1 励起状態寿命が極めて短い(7 ps)ためにバンド強度は小さい。それに比べて CA-18C6 錯体に帰属されるバンド 1, 2 は強度が大きく、この結果は CA が 18C6 と錯体を形成することで励起状態寿命の伸長が起きていることを示唆しており、実際に寿命測定した結果、10.3 ns であった。OH 伸縮振動領域の IR スペクトルの結果から CA-18C6 錯体中の CA には単体状態で存在していた分子内水素結合は消滅し、新たに 2 つの分子間水素結合が形成されていることが明らかとなった(図 2)。

以上で示したように 3 つの位置異性体では、水素結合サイトである 2 つの OH 基の間の距離が異なるので、それによりそれぞれの錯体構造における水素結合様式は大きく異なることが明らかとなった。また、フェノールやベンゼンジオールは S_1 ($\pi\pi^*$)状態から近接する S_2 ($\pi\sigma^*$)状態への乗り移りにより、無輻射過程である水素脱離反応を起こすことが知られている。しかし今回、CA 単体に比べて CA-18C6 錯体の励起状態寿命は約 1,470 倍以上長くなることが分かった。発表ではこのような、ホスト-ゲスト錯体の構造と励起状態無輻射過程の関係について詳しく述べる。

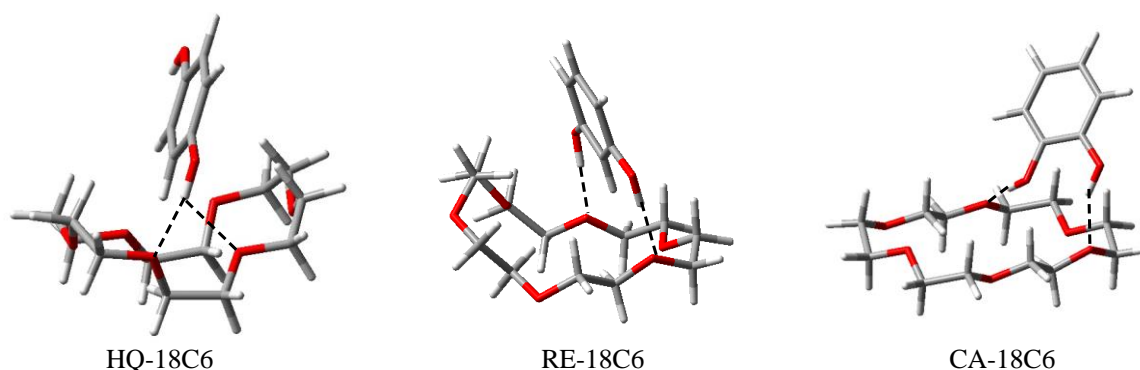


図 2(a)HQ-18C6, (b)RE-18C6, (c)CA-18C6 の最安定構造. 点線は水素結合を表す.