

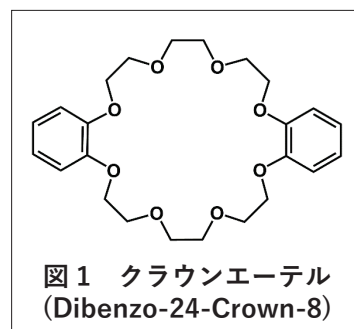
Geometric and Electronic Structures of Host–Guest Complex Ions
Investigated by Cold Gas-Phase Spectroscopy

(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)

構造物理化学研究室 木田 基

【序論】

本学位論文は、ホスト–ゲスト錯イオンの構造と、その機能との関係を明らかにすることを目指した研究であり、本審査会では、クラウンエーテル (CE) 錯体の結果を示す。CE は、図 1 に示すような環状分子であり、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。CE の最も有名な機能として、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が、CE は他にも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。



そこで本研究では、CE のゲスト選択性以外の光化学特性や、機能性超分子の形成起源などに焦点を当て、CE–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。

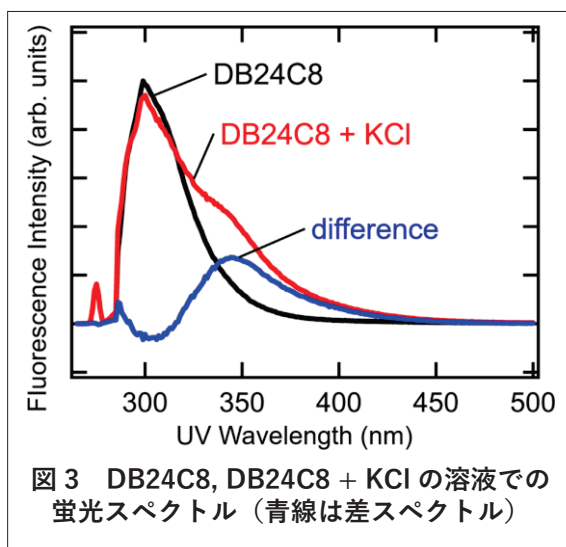
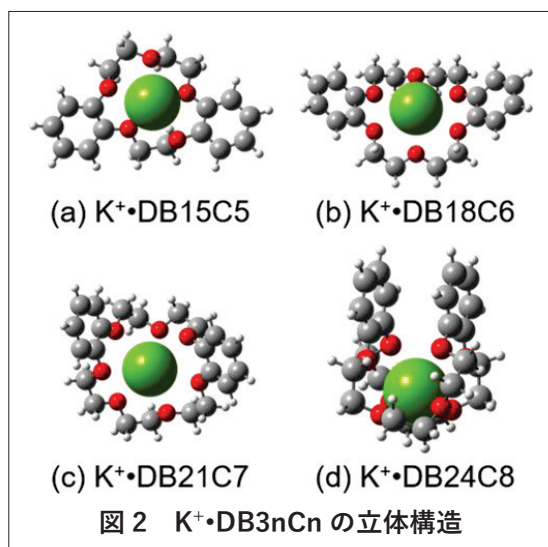
【実験・理論】

本実験では、気体状態・極低温条件下における CE–イオン錯体の紫外スペクトルを観測した。この溶媒効果・温度効果が除外された高分解能スペクトルを量子化学計算により解析を行うことで、CE–イオン錯体の立体構造や電子状態を詳細に決定した。

【結果】

1. ジベンゾクラウンエーテル–カリウムイオン包接錯体 (公表論文 1)

ここでは、エーテル環の大きさが異なる 4 種の Dibenzo-CE (DB3nCn, n = 5, 6, 7, 8) の K⁺イオン包接錯体についての結果を示す。図 2 に、分光実験と量子化学計算により、決定された K⁺DB3nCn の立体構造を示す。この結果について、最も興味深い点は、K⁺DB24C8 が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である (図 2d)。さらに、DB24C8 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、DB24C8 単体のスペクトルからの長波長シフトが観測された (図 3)。以上の結果から、DB24C8 は K^+ イオンを包接することで、2つのベンゼン環がきれいに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、DB24C8 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。

II. プロトン付加ジベンジルアミン-クラウンエーテル擬ロタキサン (公表論文 2)

次に、プロトン付加ジベンジルアミン ($dBAMH^+$, 図 4) とベンゼン環の付いていない 3 種の CE ($3nCn$, $n=5, 6, 8$) の錯イオンについての結果を示す。これらの錯体の中で、24C8 錯体のみ溶液中で、 $dBAMH^+$ が CE のリング中を貫通

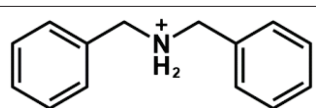


図 4 $dBAMH^+$

した擬ロタキサン構造を形成することが知られている。図 5 に、それぞれの錯体の紫外吸収スペクトルを示す。スペクトルはいずれの錯体についても $dBAMH^+$ の発色団由来であるにもかかわらず、異なる形状を示していることから、それぞれの錯体は異なる立体構造であることがわかる。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 24C8 錯体のみであることが明らかとなった。また種々の分光実験から 15C5 と 18C6 錯体が 1 つの異性体しか存在しないのに対し、24C8 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。

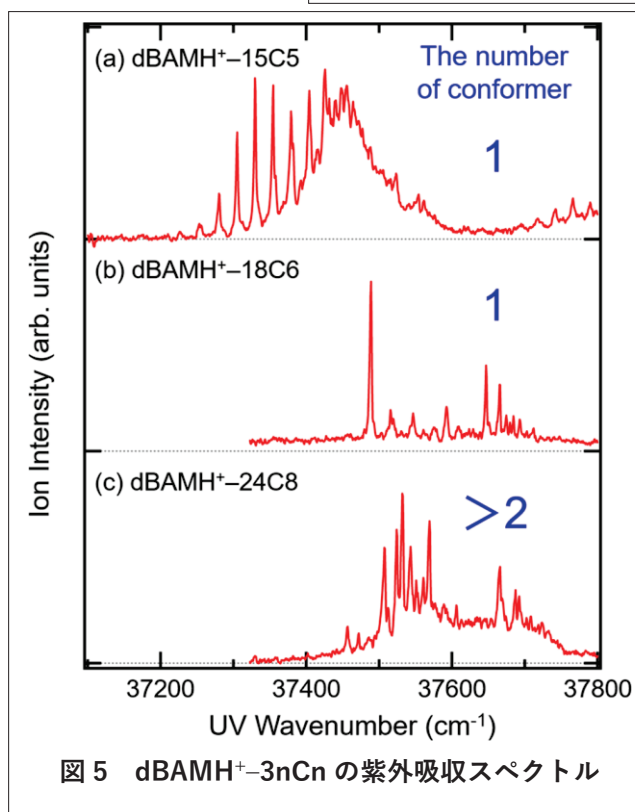


図 5 $dBAMH^+$ - $3nCn$ の紫外吸収スペクトル

さらに、15C5 と 18C6 錯体の形成による主な分子間相互作用は $dBAMH^+$ と CE との ion-dipole 相互作用、 $dBAMH^+$ の N-H と CE の O 原子との水素結合であるのに対して、24C8 錯体では、それに加えて $dBAMH^+$ のベンゼン環と CE 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が 24C8 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。

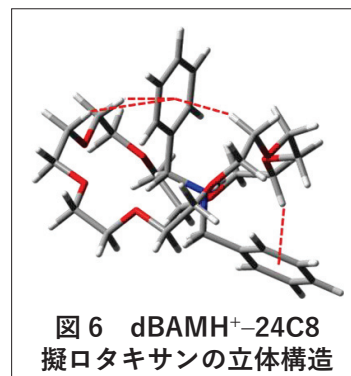


図 6 $dBAMH^+$ -24C8 擬ロタキサンの立体構造

【公表論文】

- [1] *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 1331-1335.
- [2] *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 18678-18687.