

## シクロデキストリンに包接された芳香族化合物の振動スペクトル

(東農工大院・農) 長尾明美, 菅野 昂, 浅沼正太郎, 高柳正夫

【序】シクロデキストリン(CD)が種々の分子を包接することはよく知られている。しかし、包接錯体の形成によりホスト(CD)・ゲスト(包接された化合物)の構造がどのように変化するか、またホスト・ゲスト間にどのような相互作用が働いているのか、に関する振動分光法などを用いた詳細な研究は少ない<sup>1)</sup>。本研究ではこれらに関する情報を得るために、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -の各CDに種々の芳香族化合物を包接させて赤外吸収スペクトルを測定し、包接錯体形成によるゲストのスペクトル変化を検討した。その結果、包接錯体形成により一部の赤外吸収バンドが数  $\text{cm}^{-1}$  シフトすることが見出された。量子化学計算によりシフトするバンドの帰属を行い、バンドシフトの原因となる分子間相互作用を検討した。

【実験】 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -の各CD(WACKER社製)の飽和水溶液に、芳香族化合物(*o*-、*m*-、*p*-の各クロロトルエン, 和光純薬, 特級)をCDとのモル比が1/2となるように加えた。超音波で処理後、自然ろ過して得られた固体を24時間以上室温に放置して風乾し、試料とした。赤外吸収スペクトルの測定は、フーリエ変換型赤外分光光度計(BOMEN D8, 検出器はDTGS)を用いてKBr法でおこなった。積算回数は32回、分解能は $0.5 \text{ cm}^{-1}$ である。量子化学計算は、Gaussian03プログラムを用いB3LYP法により行った。基底は、6-31G\*を用いた。

【結果と考察】Fig.1は、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -の各CDと*m*-クロロトルエンの包接錯体の赤外吸収スペクトルである。図中の\*をつけたバンドは、CDによるものである。また、点線はバンドシフトを見やすくするために引いたものである。Fig.1(a)の約 $680 \text{ cm}^{-1}$ に観測されているバンドは、*m*-クロロトルエンのベンゼン環CH面外変角振動によるものである。このバンドの振動数が、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -とCDの空洞が大きくなるとともに低波数側にシフトしていることが見出された。空洞が狭くなるにしたがって、面外の振動が抑制され振動数が高くなるものと考えられる。Fig.1(b)の $1570 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されているバンドは、ベンゼン環の面外変角振動とメチル基の変角振動によるものである。この振動も $680 \text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドと同様にCDの空洞が狭いほど高波数に観測されている。この振動も、狭い空洞中では抑制されていることがわかる。

Fig.2に、*p*-クロロトルエンの測定結果をまとめて示した。Fig.2(a)の $806 \text{ cm}^{-1}$ 付近には、ベンゼン1,4-置換体のCH面外変角

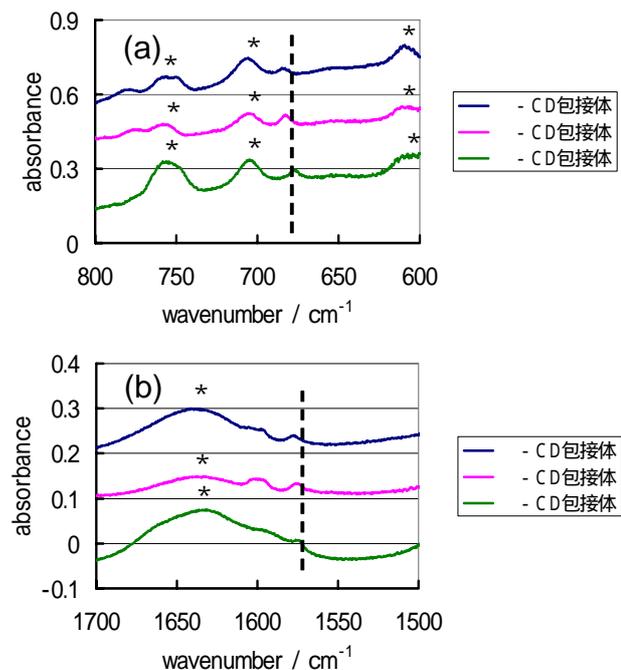


Fig.1 CDに包接された*m*-クロロトルエンの赤外吸収スペクトル

振動のバンドが観測された。このバンドについても, CDの空洞が大きくなるにしたがって ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -と進むにしたがって) 低波数にシフトが起きることが見出された。一方,  $1490\text{ cm}^{-1}$ に観測されているベンゼン環の面外変角振動とメチル基の変角振動によるバンドは, CDの種類を変えても大きくシフトしないことがわかった。このことは, バンドシフトが立体障害によってのみ起きているのではないことを示唆している。

Fig.3に, *o*-クロロトルエンの測定結果を示した。Fig.3(a)の約 $680\text{ cm}^{-1}$ に観測されているバンドは, ベンゼン環の面外変角振動によるものである。*m*-クロロトルエンや *p*-クロロトルエンの包接錯体とは逆にバンドの振動数が,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -とCDの空洞が大きくなるとともに高波数側にシフトしていることが見出された。Fig.3(b)の $1475\text{ cm}^{-1}$ 付近および $1575\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されているバンドは, いずれもベンゼン環の面外変角振動とメチル基の変角振動によるバンドである。これらの振動も空洞の大きい $\gamma$ -CDとの包接錯体で高波数側にシフトしている。このことから *o*-クロロトルエンとCDとの包接錯体では, *m*-クロロトルエンや *p*-クロロトルエンの包接錯体とは異なるメカニズムで分子間相互作用が働き, 立体障害とは異なる機構でバンドシフトが起きていると考えられる。

*m*-クロロトルエンの $\alpha$ -CDおよび $\beta$ -CD包接錯体と *o*-クロロトルエンの  $\gamma$ -CD包接錯体で観測された $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドは, ゲスト分子によるバンド, あるいは水によるバンドと考えられる。判別のためには, 更なる検討が必要である。

発表では, クロロトルエン以外の芳香族化合物についての測定結果についても報告する。

【参考文献】1) S.-H. Choi, E.-N. Ryu, J. J. Roo, K.-P. Lee, *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.*, **40c**, 271 (2001).

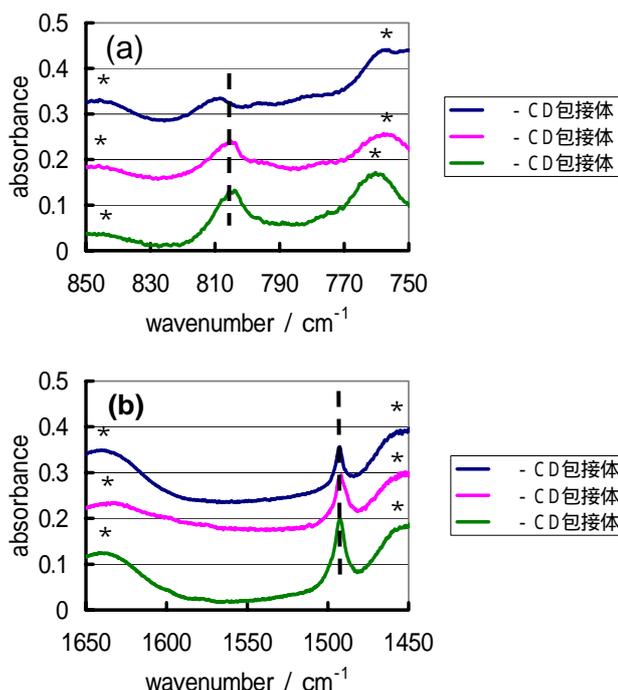


Fig.2 CDに包接された *p*-クロロトルエンの赤外吸収スペクトル

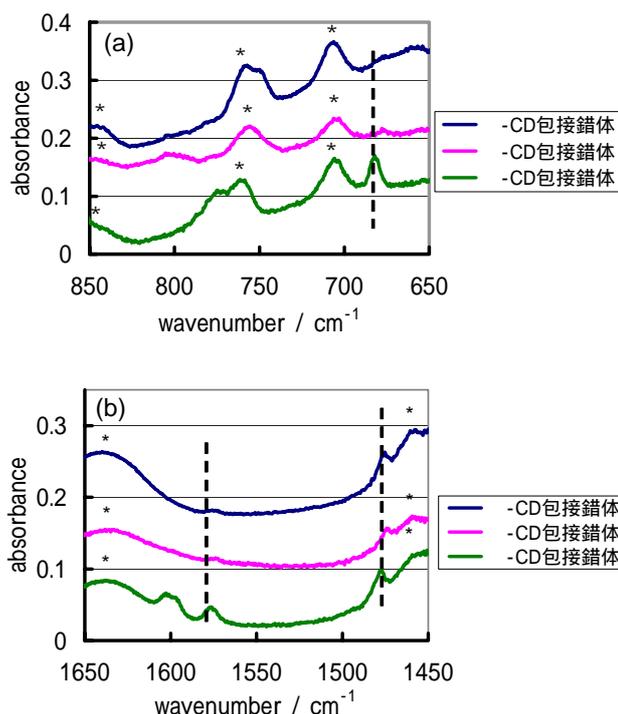


Fig.3 CDに包接された *o*-クロロトルエンの赤外吸収スペクトル