

2A03

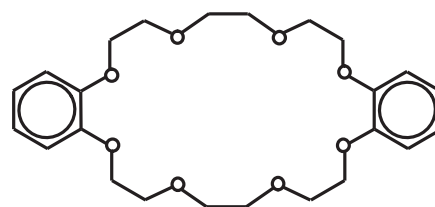
Dibenzo-24-crown-8-ether のコンフォメーションおよび

ゲスト分子包接クラスターの構造に関する研究

(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ホスト-ゲスト化学で代表的な機能性分子である。クラウンエーテルに関する凝集相での研究はこれまでに様々な研究が行われてきており、クラウン環状の酸素原子の孤立電子対の働きによって環のサイズに合わせて金属カチオンを選択的に取り込むことや、アンモニウム塩とロタキサンを生成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機構や構造を分子レベルで解明する目的で超音速分子線とレーザー分光を用いて研究してきた。本研究では、クラウン環のサイズがとりわけ大きい Dibenzo-24-crown-8-ether(DB24C8)の研究を行った。クラウン環は非常に柔軟で、DB24C8 は多くのコンフォメーションをとりうる。そこで包接構造を調べる前に、超音速ジェット中でどれほどの異なったコンフォメーションが生成するかについて研究を行った。続いて、ゲスト分子としてメタノールを用い、ホスト-ゲスト化合物の生成を試みた。



DB24C8

【実験】DB24C8 をサンプルとしてポリイミド製のパルスノズルに導入し、約130°Cに加熱することにより昇華させ、ヘリウム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。この分子に対して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。また、構造について議論するため、密度汎関数法(B3LYP/6-31+G*)による構造最適化と振動数解析を行った。

【結果と考察】図1(a)にDB24C8のモノマーのLIFスペクトル、(b)-(f)にバンドA,B,C,D,Eをモニターして得られたUV-UV hole burning スペクトルを示す。IR-UV 二重共鳴スペクトルではOH伸縮振動領域にバンドは現れなかったためこれらはすべてDB24C8モノマーのコンフォマーによるものである。これらの実験によりこのバンド領域には少なくとも5

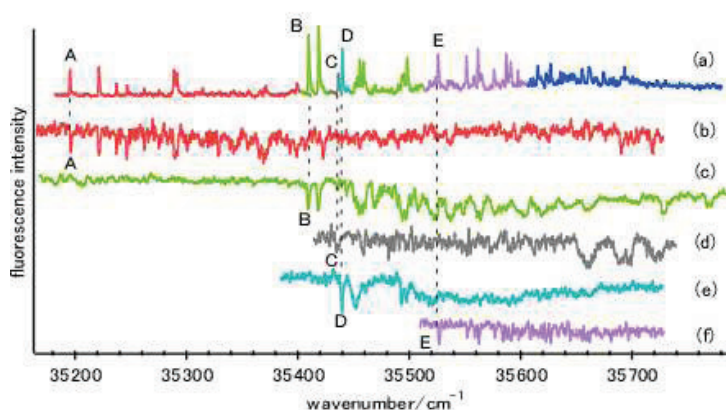
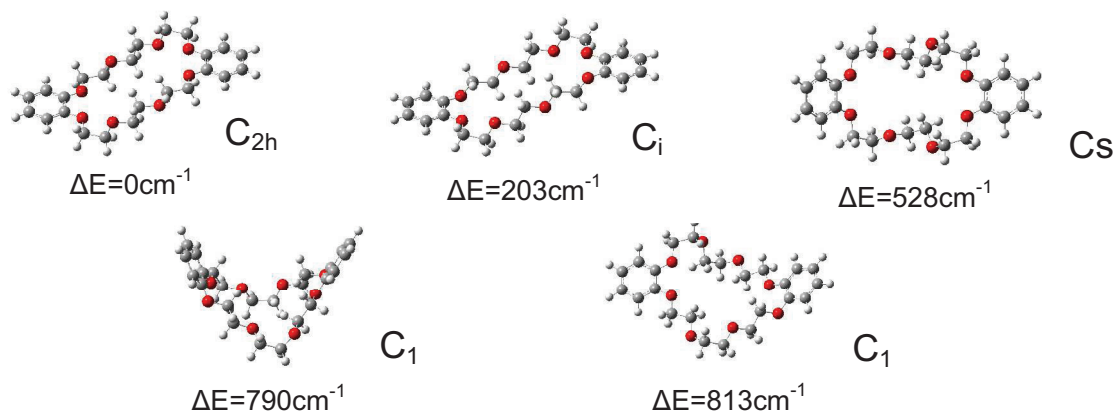


図1: LIF スペクトル(a)と UV-UV hole burning スペクトル(b)-(f)

種類のコンフォマーが存在することが分かった。また、スペクトル強度から A,B,E の3種類のコンフォマーが主に生成されることが分かった。量子化学計算によって得られたエネルギー的に安定な構造のいくつかについて相対エネルギーと対称性を示した。



CH伸縮振動領域のIRスペクトルを観測し(図2)、これらの構造の量子化学計算によって得られたスペクトルと比較することでこれらコンフォマーの構造を归属しようと試みた。図からも分かるようにそれぞれのスペクトルに顕著な違いが見られず、構造を一義的に決定することは難しい。そこで我々の研究室で研究が進んでいるDB18C6をもとに、電子スペクトルの比較から、バンドA、バンドBに由来するコンフォマーを以下のような構造に归属した。

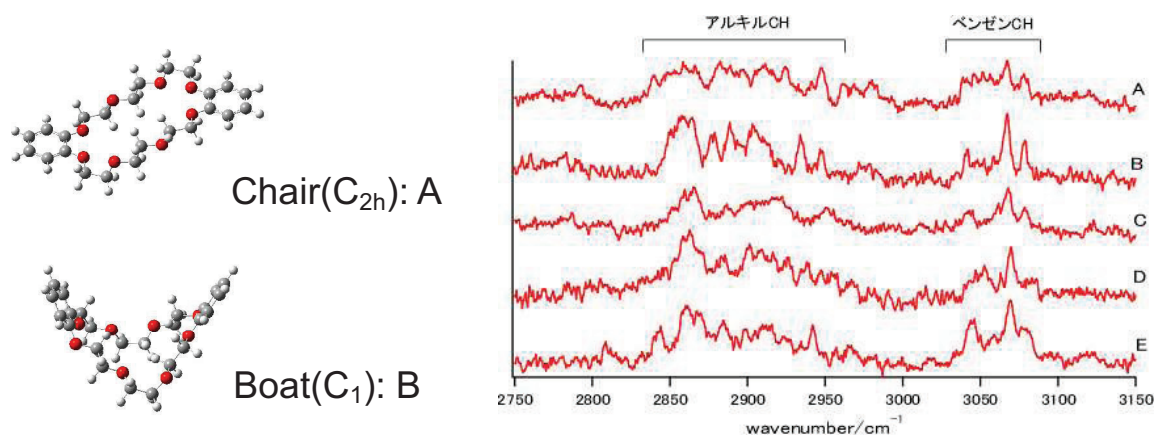


図2: IR-UV二重共鳴法によって得られた各コンフォマーのIRスペクトル

次にDB24C8のゲスト分子包接研究を行った。特に興味があるのは包接時におけるコンフォマー選択性である。そこでアルコールのようなOH基を有する分子をゲストとして包接実験を行った。まずは最も単純な分子であるメタノールをゲスト分子として選び、DB24C8に包接されるかどうか実験を試みた。右図にDB24C8モノマーとDB24C8にメタノールを加えて測定したLIFスペクトルを示した。メタノールを加えて測定したスペクトルでは新たに5本のバンドが出現した。IR-UV二重共鳴スペクトル観測の結果、これらのバンドを示す分子種はすべてOH伸縮振動領域にバンドを示した。したがってDB24C8にメタノールが包接されることが分かった。今後アルコールを包接したコンフォマーの特定や、さらに他の分子をゲストとした包接実験について研究を行っていく予定である。

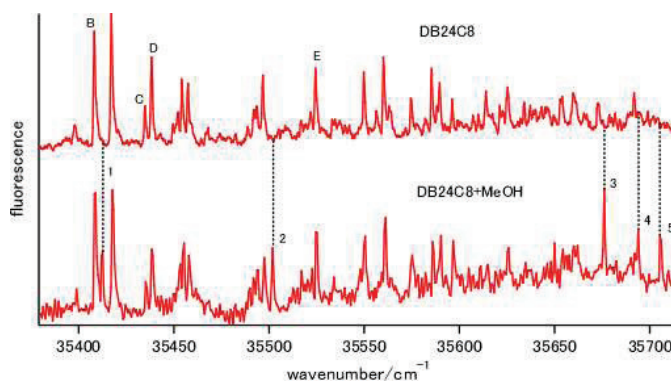


図3: DB24C8モノマー(上)とDB24C8+メタノール(下)のLIFスペクトル