

3A14

プロトン付加ジベンジルアミンとそのクラウン エーテル擬ロタキサンの極低温気相紫外分光

(広大院理) ○井口佳哉, 江幡孝之

Cold UV Spectroscopy of Protonated Dibenzylamine-Crown Ether Pseudo-Rotaxanes in the Gas Phase

(Hiroshima Univ.) ○Yoshiya Inokuchi and Takayuki Ebata

【序】クラウンエーテル (CE) は、そのキャビティ内に種々のゲストを捕捉する性質を利用して、超分子化学におけるビルディングブロックとして使用されている。CE を使用した超分子で興味深いものの一つがロタキサン (図 1) である[1]。ロタキサンは軸状分子が環状分子の中を貫通した構造をもち、CE は環として、またプロトン付加 2 級アミンは軸として、頻繁に利用されている。ロタキサンはその特徴的な構造から、分子モーター、スイッチなどへの利用を目指した研究が盛んに行われており、その意味でロタキサンの分子間相互作用や励起状態ダイナミクスは非常に興味深い。本研究では、我々が開発した極低温冷却四重極イオントラップ (QIT) を用い[2]、プロトン付加ジベンジルアミン (dibenzylamine \cdot H⁺, dBAMH⁺) と CE (図 2 参照) の錯体の極低温 (~10 K) 気相紫外スペクトルを観測した。これにより、dBAMH⁺-CE 擬ロタキサン形成の原因や、そのコンフォメーション、分子間相互作用を明らかにすることを目的として研究を行った[3]。なお、図 3 中の CE のうち、dBAMH⁺と擬ロタキサンを形成するのは 24C8 のみであると報告されている[1]。

【実験】dBAMH⁺・PF₆⁻と CE のメタノール溶液を調製し、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法によりイオン錯体を生成させ、オクタポールイオンガイド

(OPIG1) により 100 ミリ秒間イオンを蓄積する。その後パルス的に取り出されたイオンは QIT へと導入される。QIT はヘリウム冷凍機により ~4 K まで冷却され、ヘリウムガスが導入されている。ここにイオンを 90 ミリ秒捕捉し、冷却する。冷却されたイオンに紫外レーザーを照射し、直後に QIT より取り出して飛行時間型質量分析計により質量選別する。解離生成する娘イオンの収量を紫外レーザーの波数に対してプロットすることにより、イオン包接錯体の紫外光解離 (UVPD) スペクトルを観測した。

【結果と考察】図 3 に dBAMH⁺モノマーおよびその CE 錯体の UVPD スペクトルを示した。いずれのスペクトルも非常にシャープな振電バンドを示していることがわかる。dBAMH のスペクトルを見ると、37300–37500 cm⁻¹ の領域に 3 本の強いバンドが観測さ

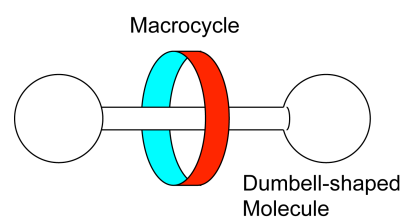


図 1 ロタキサン

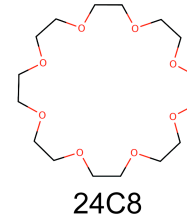
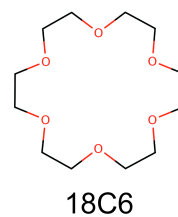
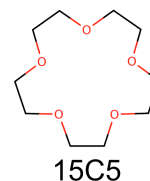
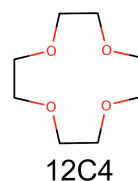
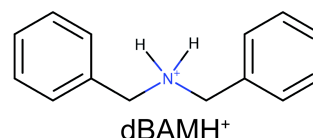


図 2 構成分子

れた。図 4 に量子化学計算で得られた dBAMH⁺の安定構造を示す。UVPD スペクトルに現れた3本のバンドは、コンフォーマーA および B に帰属することができる。CE との錯体のスペクトルはそれぞれ非常に異なる形状を示している。オリジンバンド付近 (37200–37600 cm⁻¹) を比較すると、18C6 錯体は強いオリジンバンドが1本だけ観測されており、コンフォーマーが1種類であることが示唆される。また、15C5 錯体は数多くのバンドが観測されているが、これらは 25 cm⁻¹ の間隔をもつプログレッションと帰属することができ、これも1種類にコンフォーマーに帰属することができよう。一方、12C4 と 24C8 錯体のオリジンバンド付近のスペクトルは非常に混み合っており、複数のコンフォーマーの存在が予想される。図 3 の各パネルに、量子化学計算によって予想された各錯体中の dBAMH⁺のコンフォメーションを示した。12C4、15C5 錯体は、dBAMH⁺では最も不安定なコンフォーマーC をとり、NH₂⁺の

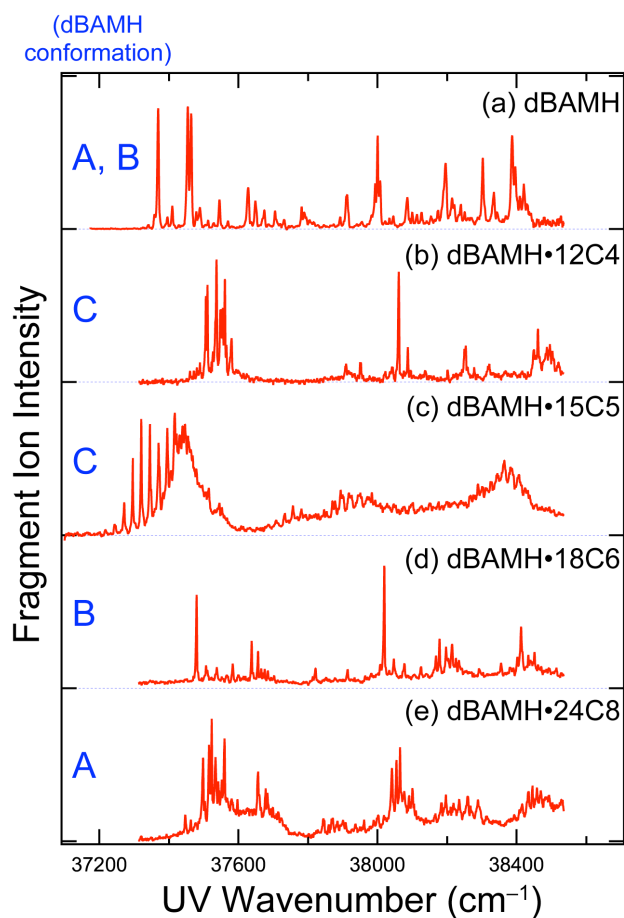


図 3 dBAMH⁺とその CE 錯体の UVPD スペクトル。

先に CE が水素結合した構造となっている。一方、18C6 ではコンフォーマーB をとり、24C8 ではコンフォーマーA となり擬ロタキサンを形成する。この計算結果と UVPD スペクトルを比較すると、そのスペクトル形状との間に明

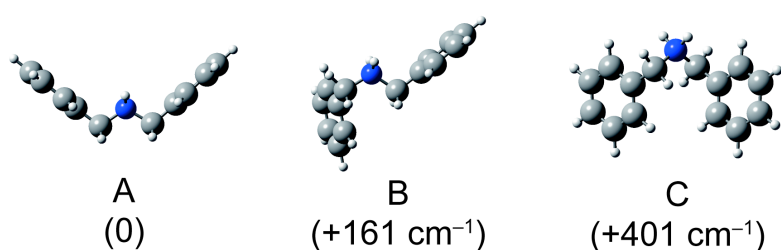


図 4 dBAMH⁺の安定構造。括弧内は相対エネルギー。

確な対応関係を見出すことはできなかった。しかしながら、極低温冷却しシャープな紫外スペクトルを観測することにより、24C8 が複数のコンフォメーションをとりうるということが明らかとなった。擬ロタキサンを形成することはエントロピー的には不利な反応であるが、錯体が複数のコンフォメーションをとりうることはエントロピー的に有利に働き、溶液中で dBAMH⁺と 24C8 が擬ロタキサンを形成する理由の一つとなっていると考えられる。

[1] Ashton et al., *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 709. [2] Inokuchi et al., *J. Chem. Phys. A*, **2015**, 119, 8512. [3] Inokuchi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 25925.