

## 極低温気相紫外分光を用いた、calix[4]arene と

### 4-tert-butyl-calix[4]arene の金属イオン包接構造の研究

(<sup>1</sup> 広島大学大学院 理学研究科 化学専攻)

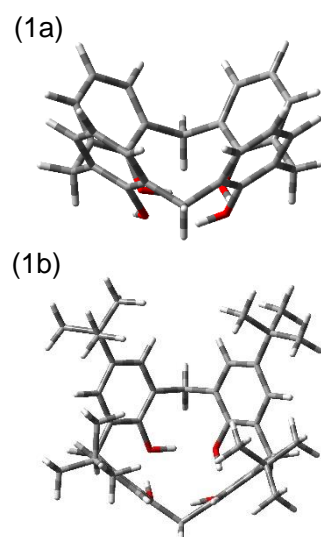
○平井 健太<sup>1</sup>, 木田 基<sup>1</sup>, 江幡 孝之<sup>1</sup>, 井口 佳哉<sup>1</sup>

### UV photodissociation(UVPD) spectroscopy of $M^+ \cdot \text{calix[4]arene}$ and $M^+ \cdot 4\text{-tert-butyl-calix[4]arene}$ complexes under the cold gas-phase condition

(<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University)

○Kenta Hirai<sup>1</sup>, Motoki Kida<sup>1</sup>, Takayuki Ebata<sup>1</sup>, and Yoshiya Inokuchi<sup>1</sup>

【序論】我々の研究グループではこれまでに、クラウンエーテルなどの包接錯体の分光学的研究を行ってきた。今回、我々は新たに calix[4]arene(C4A)の包接錯体について研究を行った。C4A は、4 個のベンゼン環がメチレン鎖でつながり、4 個の OH 基が環状の水素結合を形成することで、カップのような構造を形成している(Figure 1)。C4A はそのキャビティにサイズ選択的に分子やイオンを取り込む性質があり、ホスト-ゲスト化学において代表的なホスト分子である。また、有機化学では C4A の置換体について数多く研究がなされている。C4A 置換体でカプセル型の分子を形成し、カプセルのサイズ選択性を利用する研究などが行われている<sup>[1]</sup>。C4A の包接構造を知ることで、ゲスト分子の包接のメカニズムや選択性、包接能力などの情報が得られる。今回我々は、アルカリ金属イオン( $M^+$ )と、C4A とその置換体である 4-tert-butyl-calix[4]arene(4tBu-C4A)の包接錯体について研究を行った。まず  $M^+ \cdot \text{C4A}$  について、紫外解離分光法(UVPD)を用いて UV スペクトルを測定した。また、量子化学計算の結果と実測の UV スペクトルを比較し、包接構造を決定した。次に、 $M^+ \cdot 4\text{tBu-C4A}$  についても同様に包接構造を決定し、包接に与える置換基効果の情報を得た。



**Figure 1 (1a)calix[4]arene (1b) 4-tert-butyl-calix[4]arene**

【実験・計算概要】 $M^+ \cdot \text{C4A}$  と  $M^+ \cdot 4\text{tBu-C4A}$  について紫外光解離(UVPD)分光法を用いて UV スペクトルを測定した。スペクトルの測定には当研究グループで開発した極低温イオントラップ/レーザー分光測定装置<sup>[2]</sup>を使用した。イオンソースにはエレクトロスプレーを使用し、四重極イオントラップは He 冷却器によって約 4K に冷却した。イオントラップ中で冷却されたイオンに UV 光を照射し、解離生成する娘イオン( $M^+$ イオン)を飛行時間型質量分析計で検出した。UV 光の波長に対し娘イオンの収量をプロットして UVPD スペクトルを得た。包接錯体の構造計算、電子遷移エネルギー計算は Gaussian09 を用いて、M05-2X / 6-31+G(d)レベルで行った。

【結果・考察】今回測定した  $M^+ \cdot C4A$  の UVPD スペクトルと中性の C4A の電子スペクトルを Figure 2(赤の実線)に示す。  $K^+ \cdot C4A$  と  $Rb^+ \cdot C4A$  は比較的シャープな構造が確認でき、  $Na^+ \cdot C4A$  と  $Cs^+ \cdot C4A$  は極低温にもかかわらずブロードなスペクトルになっている。また、  $Cs^+$  から  $K^+$  へとイオンのサイズを小さくするとスペクトルがブルーシフトしているが、逆に  $Na^+$  は  $K^+$  に比べレッドシフトする傾向を示している。

量子化学計算で  $M^+ \cdot C4A$  の構造最適化を行うと、全ての包接錯体で C4A の内部に  $M^+$  が取り込まれた構造が他の構造よりも 60 kJ/mol 以上も安定であることが分かった(Figure 3)。よって、今回の測定条件下で観測できたものは包接型のコンフォーマーのみであると考えられる。Figure 2 に包接型構造の電子遷移エネルギーを TD-DFT 計算で求めた結果を合わせて示した(黒の棒線)。いずれの包接錯体も  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の振動子強度は非常に小さい。各包接錯体の TD-DFT の計算結果は、C4A に比べ全ての  $M^+$  でブルーシフトしていることが分かり、これは実測の UVPD スペクトルの傾向と一致する。また、計算で得た  $S_2 \leftarrow S_0$  遷移は、  $Rb^+$  が  $K^+$  に比べ約 440  $cm^{-1}$ 、  $Cs^+$  が  $Rb^+$  に比べ約 230  $cm^{-1}$  と大きくレッドシフトしているが、  $K^+$  は  $Na^+$  に比べ 60  $cm^{-1}$  でシフトが小さかった。この計算結果は、実験で  $Na^+$  の UVPD スペクトルが  $K^+$  に比べてほとんどブルーシフトせず、むしろ若干レッドシフトしていることに対応すると考えられる。

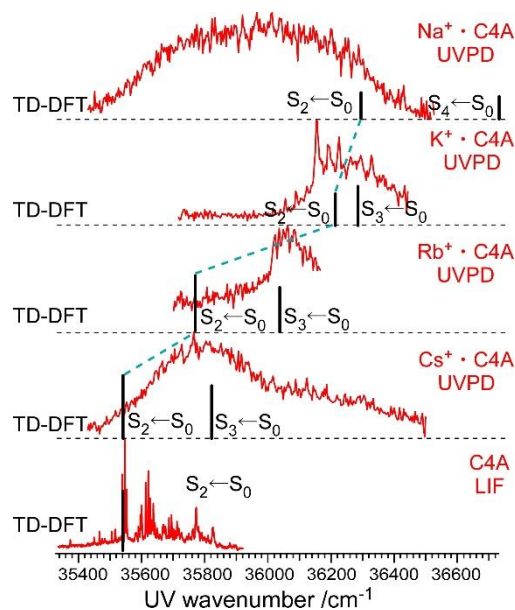


Figure 2  $M^+ \cdot C4A$  の UVPD スペクトルと TD-DFT の計算結果

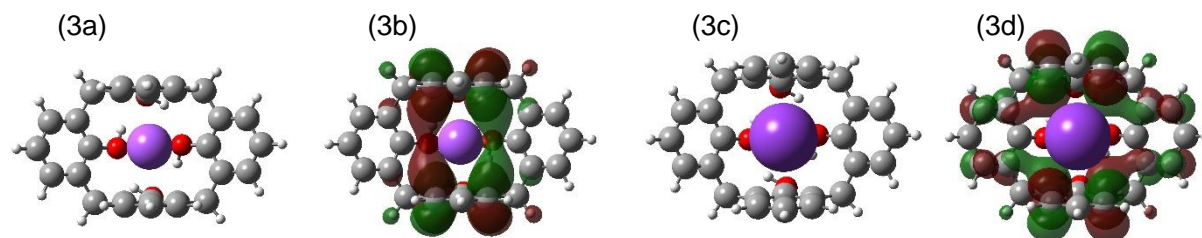


Figure 3 (3a)  $Na^+ \cdot C4A$  の最安定構造 (3b)  $Na^+ \cdot C4A$  の LUMO 軌道  
(3c)  $K^+ \cdot C4A$  の最安定構造 (3d)  $K^+ \cdot C4A$  の LUMO 軌道

$Na^+ \cdot C4A$  のスペクトルがレッドシフトしブロードになる原因として、分子軌道の影響が考えられる。Figure 3b に  $Na^+$  錯体の LUMO を示した。  $Na^+ \cdot C4A$  の LUMO 軌道は向かい合うベンゼン環の距離が近いためにその  $\pi$  軌道が結合し、分子軌道が非局在化することで安定化している。また、  $Na^+$  の基底状態の構造は他の  $M^+$  よりも大きく歪んでおり、電子遷移の前後で構造が大きく変化していることが考えられる。これにより、電子遷移が長波長にシフトし、その構造変化の方向に対応するプレグレーションのためにスペクトルがブロードになっていると考えられる。本発表では  $M^+ \cdot C4A$  のさらに詳細な議論と、  $M^+ \cdot 4tBu-C4A$  の結果についても報告する。

【参考文献】 [1] Xuan-Feng Jiang ; et al. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *11*, 1172-1181

[2] Inokuchi ,Y ; et al. ; *J. Phys. Chem. A.*, **2015**, *119*, 8512-8518