

3A15

18-Crown-6 の中性ゲスト分子に対する Induced-fit 包接と分子認識能力 (広島大院・理) ○森島史弥、井口佳哉、江幡孝之

The molecular recognition ability of 18-Crown-6 for neutral guest molecules under Induced-fitting process

(Hiroshima University) ○Fumiya Morishima, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata

I.序論 クラウンエーテル(CE)は $-(CH_2-CH_2-O)-$ をユニットとした環状エーテル分子であり、水溶液中のイオン種に対してサイズ選択的包接やキラル選択的包接を示すホスト分子として広く知られている。我々の研究室では CE が中性分子に対してもサイズおよび形状選択的包接を示すことを見出し^[1]、更に 18-Crown-6(18C6)が、複数の配座異性体を持つ中性分子との錯体形成過程において配座異性体選択的包接を示すこと、及びその包接過程が Induced-fit で説明できることを明らかにした^[2]。今回我々はホスト分子に 18C6、ゲスト分子にチラミン(TA)とチロソール(TS)を選び、包接錯体の形成を試みた。TA と TS は図 1 に示すように同一な炭素骨格を持つ分子であり、取り得る立体配座も等しく分子内に 2 つの水素結合サイトを持つが、アルキル鎖末端の置換基のみが異なる。本研究では、このような局所的な分子構造の違いを持つゲスト分子を 18C6 がどのように認識し包接錯体を形成するかを明らかにすることを目的とした。

II.実験 超音速ジェット法により生成された極低温気体試料分子に紫外・赤外レーザーを導入し、電子励起及び振動スペクトルを観測した。ホスト及びゲスト分子はそれぞれ別の試料室に封入され、独立に加熱して蒸気圧を制御し、He キャリアガスとともに背圧 3.5 atm で真空中にノズルからパルスとして噴出させ錯体を形成した。これらによって得た結果を、並列して行った理論計算の結果と比較することで、各ホスト-ゲスト錯体の安定構造を決定した。

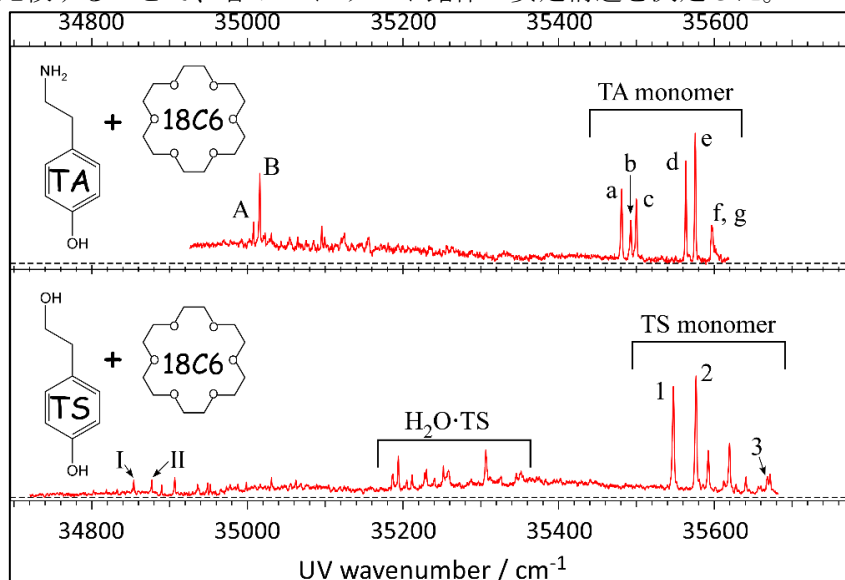


図 1 (上) TA 単体と TA・18C6 錯体, (下) TS 単体と TS・18C6 錯体の LIF スペクトル。

III.結果 図 1 (上)に TA 単体と 18C6・TA 錯体の $S_1 \leftarrow S_0$ LIF スペクトルを示している。バンド (a-g)はそれぞれが 7 種の conformer に帰属される TA 単体由来の(0, 0)バンドである。18C6・TA 錯体のバンドは単体から $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ red-shift した位置にバンド A, B として現れ、種々の分光法によりそれぞれを TA・18C6 1:1 錯体の異なる isomer の(0, 0)バンドに帰属した。同様に、図 1 (下)

に TS 単体と 18C6・TS 1:1 錯体の LIF スペクトルを示す。バンド(1-3)は 3 種の conformer に由来する TS 単体の(0, 0)バンドであり、バンド I, II が 18C6・TS 錯体の異なる isomer の(0, 0)バンドに帰属された。TA, TS 分子が 18C6 と錯体を形成すると、観測される isomer(conformer)数がそれぞれ 7→2、3→2 へと減少しており、どちらの系においても 18C6 のゲスト分子に対する conformer 特異性がみられた。

【18C6・TA】 図 2 に(a) TA 単体と(b) 18C6・TA 錯体の OH/NH 伸縮振動領域の IR スペクトルを示す。TA 単体で観測される free OH の伸縮振動が 18C6・TA 錯体では $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ red-shift した領域に現れており、これは TA 分子の OH 基と 18C6 間で水素結合が形成されたことを意味している。一方、NH 基がエーテル酸素と水素結合を形成した場合に現れると予想される $3250\text{-}3350 \text{ cm}^{-1}$ 周辺に NH バンドが観測されておらず、錯体中の TA の NH_2 基が 18C6 と水素結合をしていないことが示唆される。図 2 左側に示す計算により得られた 18C6・TA 錯体の最安定構造では、 NH_2 基と 18C6 の間に水素結合は形成されておらず以上の実験結果を良く再現している。

【18C6・TS】 図 2 には(c) TS 単体と(d) 18C6・TS 錯体の IR スペクトルも示してある。TS 単体の IR スペクトルには、フェノール側・アルコール側 OH の二つの伸縮振動バンド($\nu_{\text{Phe.OH}}$, $\nu_{\text{alc.OH}}$) が free OH の領域に観測されているのに対して、18C6・TS 錯体では free の OH 振動は観測されていない。図 2 (d)に 2 本以上の OH 伸縮振動が観測されているが、これは OH 伸縮振動と分子間振動のコンビネーションバンドであると考えられる^{[1], [2]}。観測された分子間振動数の解析から 3387 , 3551 cm^{-1} のバンドがそれぞれ $\nu_{\text{Phe.OH}}$, $\nu_{\text{alc.OH}}$ の伸縮振動の基音振動数であると帰属し、単体の OH 伸縮振動からの red-shift 値は両 OH 基ともが 18C6 と水素結合を形成していることを示していた。図 2 右側に示す 18C6・TS 錯体の最安定構造もこれらの実験結果を良く再現している。

以上の結果から、18C6 は骨格構造が同一であってもゲスト分子の局所的な置換基の違いを認識し、それを基に包接様式を変化させる能力を有することを解明した。講演では包接錯体の構造を基にこれらの錯体形成過程が Induced-fit で説明できることと、その包接過程に関する分子間相互作用についてより詳細に議論する。

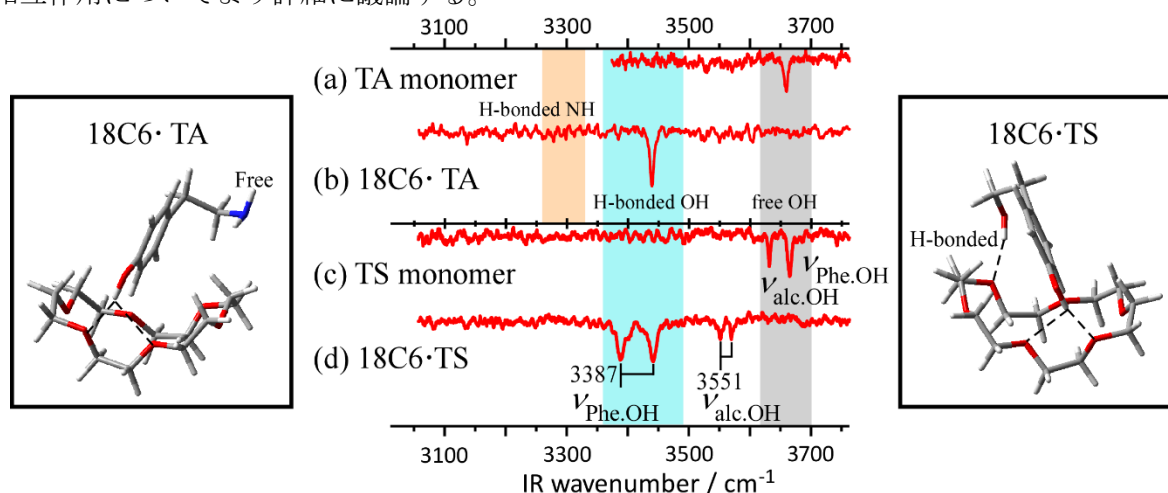


図 2 TA, TS 単体と 18C6・TA, ・TS 錯体の赤外スペクトルと各錯体の最安定構造

参考文献 [1] *J. Phys. Chem. Letters*, **2012**, *3*, 1414-1420.

[2] *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 8027-8038