

気相中におけるプロトン付加ジベンジルアミン-クラウンエーテル 擬ロタキサンの構造と形成メカニズム

¹広島大院理, ²エクス-マルセイユ大

○木田基¹, 下山大輔¹, 池田俊明¹, 関谷亮¹,
灰野岳晴¹, 江幡孝之¹, Jouvét Christophe², 井口佳哉¹

Structure and energetics of protonated dibenzylamine-crown ether pseudo-rotaxane in the gas phase

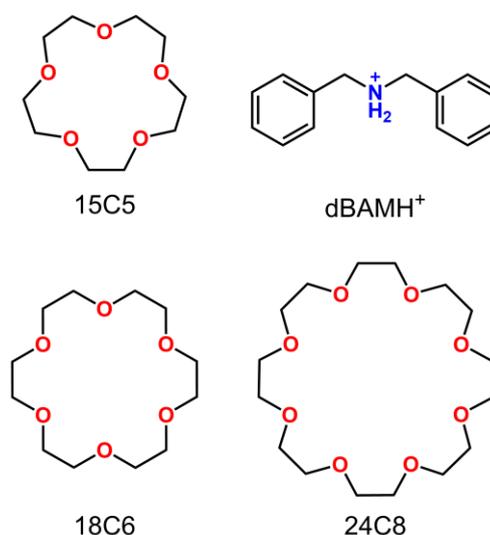
○Motoki Kida¹, Daisuke Shimoyama¹, Toshiaki Ikeda¹, Ryo Sekiya¹,
Takeharu Haino¹, Takayuki Ebata¹, Christophe Jouvét², Yoshiya Inokuchi¹

¹ Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

² Aix-Marseille University, France

【Abstract】 We observe UV spectra of protonated dibenzylamine (dBAMH⁺) and its complexes with 15-crown-5 (15C5), 18-crown-6 (18C6), and 24-crown-8 (24C8) under cold (~10 K) gas-phase conditions by UV photodissociation (UVPD) and UV-UV hole-burning (HB) spectroscopy. UVPD spectra are quite different among the complexes, though the chromophore is dBAMH⁺ for all the complexes. The UVPD spectrum of the dBAMH⁺-15C5 complex shows an extensive low-frequency progression, while the dBAMH⁺-18C6 complex shows a quite simple spectrum with a strong origin band. In the case of the dBAMH⁺-24C8 complex, there are many sharp bands. UV-UV HB spectra of the dBAMH⁺-24C8 complex indicate that there exist at least two conformers; multiple conformations can contribute to high stability of dBAMH⁺-24C8 pseudorotaxane due to “conformational” entropic effects. The energetics of the dBAMH⁺-24C8 complex is investigated by theoretical calculations. These results suggest that the energy barrier for the pseudorotaxane formation in solution originates not simply from the slippage process but rather from solvent effects on the dBAMH⁺-24C8 complex.

【序】 ロタキサンは軸状分子が環状分子の中を貫通して形成される超分子であり, その特徴的な構造から, 分子スイッチや分子マシンを目指した応用研究が盛んに行われている。その意味でロタキサンの構造や形成メカニズムは非常に興味深い問題であるといえる。ロタキサンの1つに, プロトン付加2級アミンを軸とし, クラウンエーテル (CE) を環とした複合分子がある。本研究では, 極低温・気相分光により, プロトン付加ジベンジルアミン (dBAMH⁺) と CE の錯体 (Scheme 1 参照) の紫外光解離 (UVPD) スペクトルを観測した。このスペクトルをもとに, 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, 分子間相互作用について明らかにすることを目的として研究を行った[1]。なお, Scheme 1 中の CE のうち dBAMH⁺ と擬ロタキサンを形成するのは 24C8 のみと報告されている[2]。



Scheme 1

【方法 (実験・理論)】 実験は、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法と極低温イオントラップを用いた質量分析装置により行った。最初に、 $\text{dBAMH}^+\cdot\text{PF}_6^-$ と CE のメタノール溶液を用い、ESI により $\text{dBAMH}^+\text{-CE}$ を生成させた。これを極低温イオントラップへと導入し、極低温冷却 ($\sim 10\text{ K}$) した。イオントラップ中のイオンに紫外レーザを照射し、解離生成する娘イオンを飛行時間型質量分析計により検出した。紫外レーザの波数に対して娘イオンの収量をプロットすることにより、 $\text{dBAMH}^+\text{-CE}$ の UVPD スペクトルを得た。また、量子化学計算により $\text{dBAMH}^+\text{-CE}$ の安定配座や配座間および擬ロタキサン形成過程のエネルギー障壁を求めた。

【結果・考察】 図 1 に $\text{dBAMH}^+\text{-CE}$ の UVPD スペクトルを示す。いずれの錯体の吸収も dBAMH^+ の発色団由来であるにもかかわらず、スペクトルの形状はそれぞれ非常に異なっている。オリジンバンド付近を比較すると、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、異性体が 1 種類であることが示唆される。15C5 錯体は広範囲にわたり多数のバンドが観測されているが、UV-UV hole-burning (HB) 分光により、いずれも 1 つの異性体由来であることがわかった。一方、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いる。これらのバンドについて UV-UV HB 分光を行うと、少なくとも 2 つ以上の異性体が存在していることが明らかとなった。このように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、溶液中における $\text{dBAMH}^+\text{-24C8}$ 擬ロタキサンの安定化の 1 つの要因になっていると考えられる。さらに、量子化学計算により求めた気相中および溶液中における擬ロタキサン形成過程のエネルギー準位図 (図 2) を示す。図 2 から、気相中での形成過程ではエネルギー障壁がないのに対して、溶液中では $\sim 60\text{ kJ mol}^{-1}$ の障壁があることがわかる。これは $\text{dBAMH}^+\text{-24C8}$ の安定構造 (図 3) と TS 構造のカチオン部分 (NH_2^+ , 図 3 中青) が 24C8 のキャビティに囲まれ、溶媒和による安定化が小さいのに対して、解離した状態の裸の dBAMH^+ が溶媒和により大きく安定化するためであると考えられる。このことから、溶液中での $\text{dBAMH}^+\text{-24C8}$ 擬ロタキサン形成におけるエネルギー障壁は、ベンゼン部分が 24C8 のキャビティを通るときの立体的な反発そのものではなく、安定構造、TS 構造、解離状態に対する溶媒効果によって生ずるものであることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] M. Kida *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 18678 (2018).
 [2] Ashton *et al.* *Chem. Eur. J.* **2**, 709 (1996).

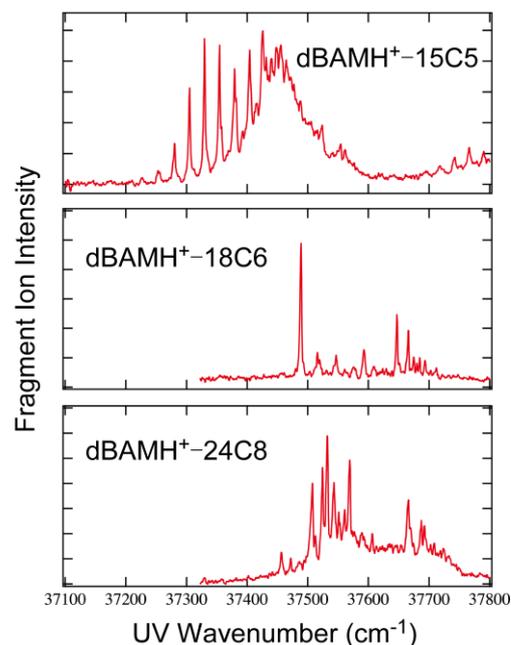


Fig. 1. UVPD spectra of $\text{dBAMH}^+\text{-CE}$

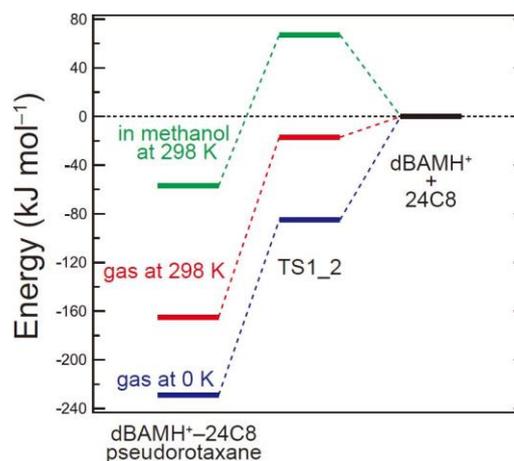


Fig. 2. Calculated energy levels in the formation of $\text{dBAMH}^+\text{-24C8}$ pseudorotaxane

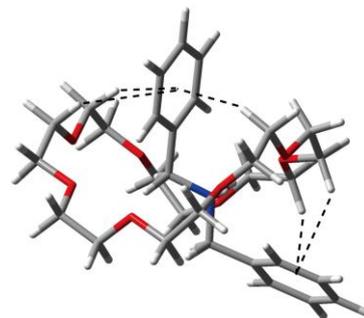


Fig. 3. Structure of $\text{dBAMH}^+\text{-24C8}$