

金属イオン-カリックスアレーン錯体の 極低温気相レーザー分光

(広大院理)

○井口佳哉, 曾我和毅, 平井健太, 木田 基, 江幡孝之

【序】イオンを気相中で極低温に冷却すると, その電子スペクトルは非常にシャープとなり, その電子状態や幾何構造をコンフォーマーごとに決定することが可能となる。2006年に Rizzo らのグループにより, 極低温冷却したプロトン付加アミノ酸の測定が行われて以来[1], 生体関連分子について数多くの研究が行われてきた。それに対し我々は, より有機化学, 超分子化学に関連した系に興味をもち, クラウンエーテルがイオンを包接した錯体について研究を行ってきた[2]。本研究では, 我々が広島大学で製作した, 極低温冷却 Paul 型四重極イオントラップ (QIT) を用いた装置とその性能について述べる。また, この装置を用いて決定した, カリウムイオン-カリックス[4]アレーン錯体 ($K^+ \cdot C4A$) の電子状態と幾何構造について報告する[3]。

【実験】図 1 に実験装置の概略を示す。エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法によりイオン包接錯体を生成させ, 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 ~ 4.2 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。

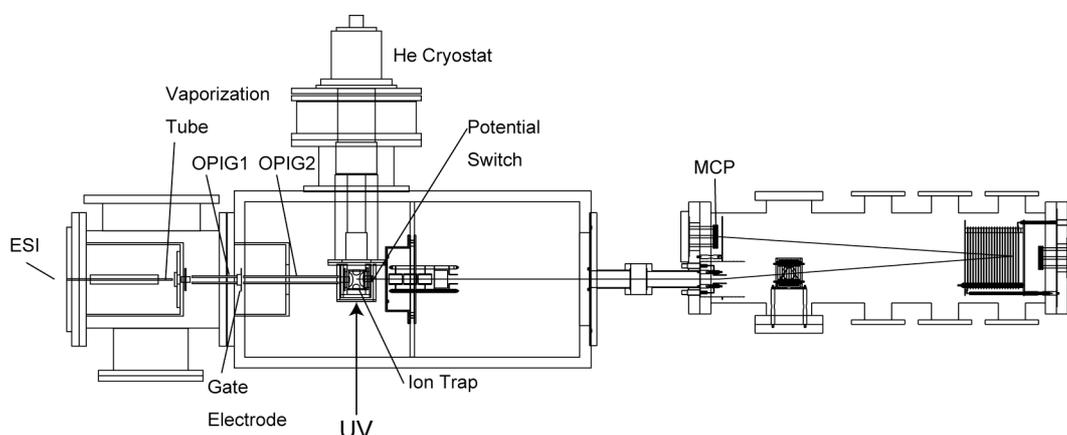


図 1 極低温イオン分光のための実験装置図

【結果と考察】本研究ではまず最初に, トラップ中のイオンの温度を見積もるために $K^+ \cdot (\text{benzo-18-crown-6})$ 錯体の UVPD スペクトルを測定した (図 2)。図 2a は以前 22 極子イオントラップを用いて測定したスペクトルであり[2b], ホットバンドの強度からイオンの振動温度を ~ 10 K と見積もっていた。図 2b-c に本研究で QIT を用いて測定したスペクトルを示す。これまでの報告では, QIT を使用した場合, イオンは 30-40 K 程度までしか冷却されていなかった (図 2b) [4]。しかし冷却条件を最適化することにより, 図 2c に示す様に QIT でも 10 K 程度まで冷却可能であることがわかった[3]。

次にこの装置を用い、 $K^+ \cdot C4A$ 錯体の測定を行った。図 3a に $K^+ \cdot C4A$ の UVPD スペクトルを示す。~10 K まで冷却することにより振電バンドがシャープになり、非常に弱い遷移も観測できる様になった。36018 cm^{-1} に非常に弱い 0-0 バンドが、それより +138 cm^{-1} に非常に強いバンドが観測されている。比較のために、我々のグループで測定した C4A モノマーの REMPI スペクトルを示す[5]。C4A は C_4 の高い対称性をもつために (図 3 右下)、弱い S_1-S_0 遷移、強い (S_2, S_3)- S_0 遷移をもつが、 $K^+ \cdot C4A$ も同様の強度パターンを示しており、 K^+ 包接時も比較的高い対称性を保持していると予想される。DFT による $K^+ \cdot C4A$ の最安定構造では、C4A の中に K^+ を取り込んだ C_2 の対称性をもっており (図 3)、スペクトルのパターンから予想される高い対称性の構造と一致する。またこの構造について、TD-DFT により求め

た電子遷移のパターンは実測のそれを再現している。よって $K^+ \cdot C4A$ は、図 3 に示した C_2 の構造をとっており、 K^+ はそのキャビティの中に包接されていることが明らかとなった[3]。

【今後の展望】本研究の手法は、原理的には溶液中の全てのイオンに適用することができ、今後大きく発展することが見込まれる。

前述の通り我々は、より有機化学、超分子化学、あるいは無機化学に指向した系に興味がある。現在は、様々なホスト-ゲスト錯体に加え、 $Fe^{2+} \cdot (1, 10\text{-Phenanthroline})_3$ などの金属イオン錯体、あるいは 5 配位炭素などの超原子価化合物などに対してその測定を進めている。

[1] Boyarkin et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2816. [2] (a) Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256; (b) Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 4057; (c) Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 1815; (d) Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, in press (DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04450); (e) Inokuchi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press (DOI: 10.1039/C5CP01960E). [3] Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, in press (DOI: 10.1021/acs.jpca.5b05328). [4] (a) Choi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, *593*, 150; (b) Dedonder et al., *J. Chem. Phys.*, **2014**, *141*, 131101. [5] Ebata et al., *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 141101.

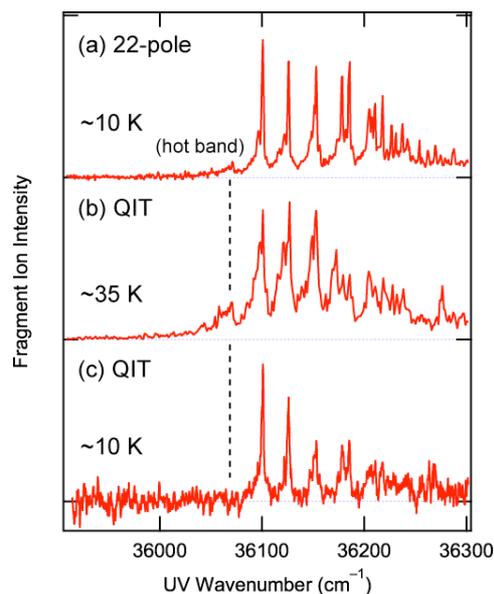


図 2 $K^+ \cdot B18C6$ の UVPD スペクトル

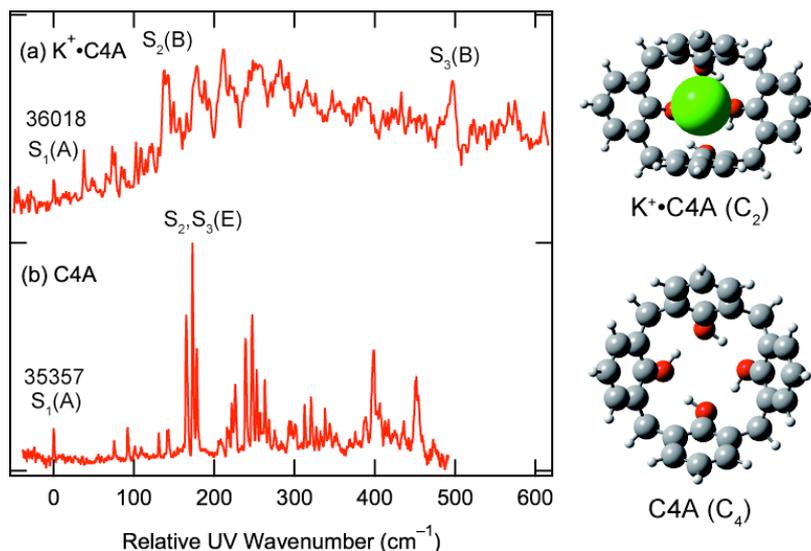


図 3 (a) $K^+ \cdot C4A$ の UVPD スペクトル, (b) C4A の REMPI スペクトル