

金薄膜上に化学吸着させた金属イオン包接クラウンエーテル錯体の表面増強赤外分光

井口 佳哉 広島大学大学院理学研究科

クラウンエーテルは、溶液中で他の分子やイオンを選択的に取り込む。例えば、18-crown-6 (18C6) はアルカリ金属イオンのうち K^+ に選択性を示す。有機化学の教科書では、このイオン選択性はキャピティとイオンの大きさの一致によるとされているが^[1]、物事はそう単純ではない。気相中の18C6-アルカリ金属イオンの結合エネルギーは小さなイオンほど大きく、この結果は溶液中のイオン選択性に対する溶媒分子の関与を示唆している。我々はこの問題に対し、極低温イオントラップを用いた極低温気相分光により、アルカリ金属イオン-ベンゾクラウンエーテル錯体について研究を行い、微視的溶媒和がイオンの包接に与える影響を明らかにしてきた^[2]。一方で我々は、より直接的に、凝縮相で溶媒効果の研究を行いたいと考えていた。そんな折、ある研究会で分子研の古谷祐祐准教授が金薄膜上に膜タンパク質を吸着させ、その赤外スペクトルを表面増強赤外分

光で測定された結果を見て^[3]、この手法は我々の系にも適用できるのでは、と考えたのが本共同利用研究を申請したきっかけであった。

実験にあたり、我々はまず広島大学にて、クラウンエーテルのチオール誘導体を合成した。そのサンプルを古谷グループに持参し、金薄膜上への化学吸着、アルカリ金属イオンの包接、およびその表面増強赤外分光による検出を試みた。実験の詳細については発表した論文を参照されたい^[4]。図1に金薄膜上のクラウンエーテルの模式図を示す。キャピティの大きさ、鎖の長さの異なる3種類のサンプルを作成した。クラウンエーテルは金-硫黄結合で吸着しているため、溶媒で洗浄することにより再利用できる。よって、様々な溶媒、イオンを用いての測定を迅速に(関与するクラウンエーテルの個数を一定に保ったまま)進めることができる。

図2に、得られた赤外差スペクトルを示す。塩の水溶液は 10^{-6} -1 Mの濃

度で変化させた。 Li^+ では目立った信号は観測されないが、 Na^+ になると正負にシグナルが観測され、 K^+ ではさらに顕著となる。 K^+ のスペクトル中1100 cm^{-1} 付近のバンドはC-O伸縮振動と帰属されるが、このバンド形状より、 K^+ イオンを包接することで低波数シフトすることがわかる。

さらに、このバンド強度の濃度依存性より、錯形成の平衡定数を得た。図2cの ~ 1100 cm^{-1} のバンド強度を K^+ 濃度に対してプロットしたものを図3aに、またこのプロットにより決定した各アルカリ金属イオンの錯形成の平衡定数を図3bに示す。18C6_C6では K^+ で、15C5_C6では Na^+ において極大を示している。一方、鎖の短い18C6_C1では18C6_C6ほど K^+ 選択性が顕著に現れておらず、金薄膜上でのイオン包接には「足」の長さも関与していることがわかる。

この方法は、溶媒、イオンの種類に対する包接現象の影響の研究を迅速に、

包括的に進めるのに最適な系といえる。一方で、ゲスト包接現象に鎖の長さに関与していることから、その結果の解釈には注意が必要である。今後は、シクロデキストリンやカリックスアレンなど、数あるホスト分子についてこの実験を進め、ゲスト包接、選択性などに対する溶媒効果について統一的な理解をめざしたい。

本共同利用研究では、まだ何も結果がないアイディ

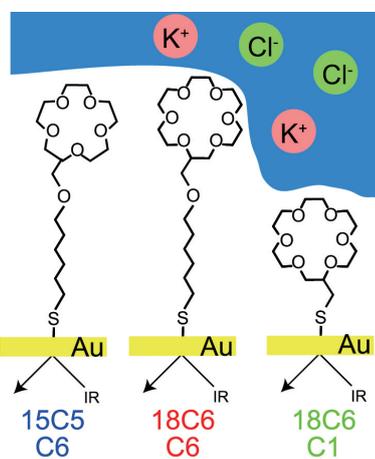


図1 金薄膜上に作成したサンプルの模式図

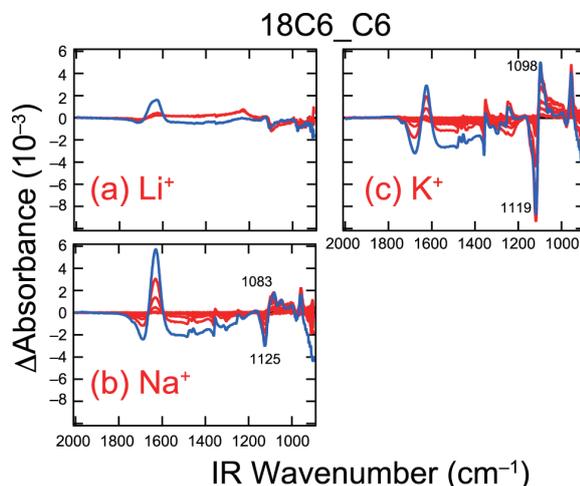


図2 赤外差スペクトル

アのみの段階でのサポートを決断して頂き、大変感謝しております。これを足がかりに、大きく研究を発展させたいと考えております。実際の測定では分子研の古谷祐詞准教授、木村哲就博士、Hao Guo 博士に大変お世話になりました。また、サンプル合成をご指導頂いた、広島大学の灰野岳晴教授、池田俊明博士にお礼申し上げます。最後に、本研究において物心両面でサポート頂きました、広島大学の江幡孝之教授に感謝いたします。

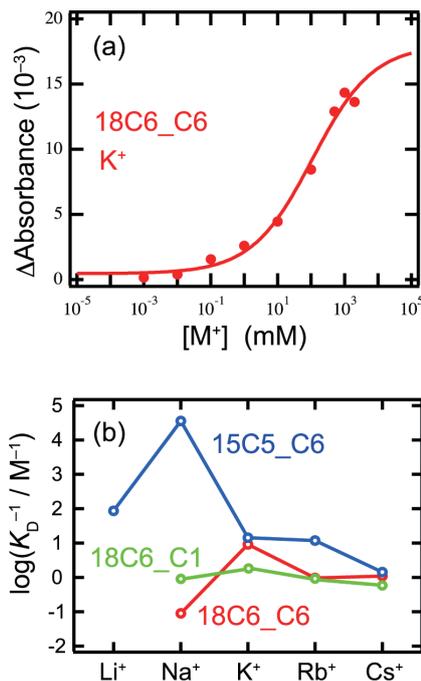


図3 赤外吸収強度の濃度変化と、錯形成の平衡定数



いのくち・よしや

1993年東北大学理学部化学科卒業、1998年九州大学大学院理学研究科化学専攻修了、1998年分子科学研究所助手、2004年東京大学大学院総合文化研究科助手、2006年より広島大学大学院理学研究科准教授。2010年、2012～2014年スイス連邦工科大学ローザンヌ校客員研究員。専門は物理化学、分子分光学。趣味は音楽（ジャズ）。

参考文献

- [1] マクマリー有機化学 第7版
- [2] Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 1815; Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256.
- [3] Guo et al., *Chem. Phys.*, **2013**, *419*, 8.
- [4] Inokuchi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, *592*, 90.