

2A06

極低温イオンラップ中の金属イオン-クラウン エーテル錯体のレーザー分光

(広大院理*, EPFL**, a) ○井口佳哉*, O. V. Boyarkin**,
日下良二*, 灰野岳晴*, 江幡孝之*, T. R. Rizzo**

【序】有機化学で頻繁に利用されているクラウンエーテル(CE)の特長の一つに金属イオン選択性がある。例えば、溶液中で 18-crown-6 (18C6)はアルカリ金属イオンのうち K^+ イオンを最も効率的に包接するが [1], この現象は 18C6 のキャビティ径と K^+ のイオン径の一致によると説明されてきた。一方, 質量分析

の研究によると 18C6 は Li^+ イオンと最も強く結合するとされている [2]。この CE の金属イオン選択性の由来を解明するためには, 金属イオン-CE 包接錯体の構造を明らかにする必要がある。本研究では, 極低温イオンラップにより冷却したアルカリ金属イオン-CE 包接錯体(M^+ -CE)の紫外, 赤外分光により, そのコンフォマーの数と構造を決定した。

【実験】実験は, 四重極質量分析計と極低温冷却 22 極子イオンラップのタンデム型質量分析計により行った [3]。本研究では CE として benzo-15-crown-5 (B15C5), benzo-18-crown-6 (B18C6), dibenzo-18-crown-6 (DB18C6)を用いた (図 1)。 M^+ -CE 錯体をエレクトロスプレーにより生成させ, 1:1 錯体のみを質量選別後, 極低温イオンラップにて冷却 (~10 K) する。これに紫外レーザーを照射し, 解離生成物をモニターすることにより M^+ -CE 錯体の紫外光解離スペクトルを測定した。さらに, 紫外スペクトル中の各振電バンドに対して

赤外-紫外二重共鳴分光により CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを観測し, そのスペクトルの違いから各錯体のコンフォマー数を決定した。また, M^+ -CE 錯体の構造最適化, 振動解析, 電子スペクトル計算を DFT, TD-DFT

(M05-2X/6-31+G(d)) により行い, コンフォマーの構

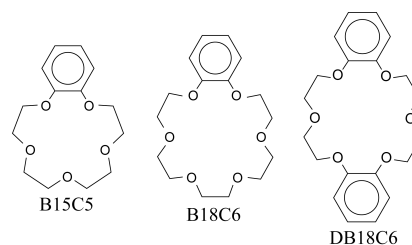


図 1 使用した CE

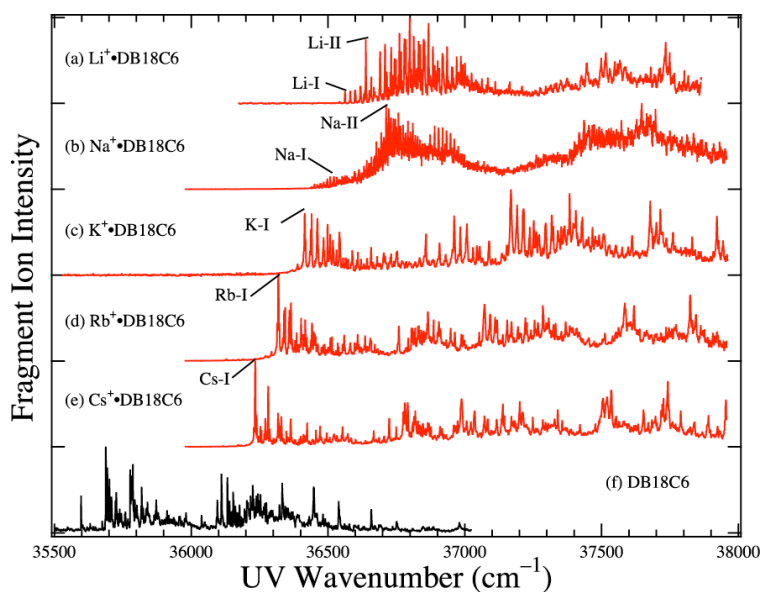


図 2 M^+ •DB18C6 の紫外スペクトル

造を決定した。

【結果と考察】図2に極低温冷却した $M^+ \cdot DB18C6$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)の紫外スペクトルを示す。いずれのスペクトルも多くのシャープな振電バンドを示している。図中でラベルした振電バンドの赤外スペクトルを図3に示した。この結果から、 $M^+ \cdot DB18C6$ のコンフォーマー数を $M = Li \sim Cs$ に対して 2, 2, 1, 1, 1 と決定した。また図4に示した通り、実験で得た紫外スペクトルのバンド位置とある安定構造に対して TD-DFT 計算により得た S_1-S_0 遷移エネルギー（スケール因子 0.8340 を用いた）が非常によく一致し、これを元に各コンフォーマーの構造を決定した。図5に決定した $M^+ \cdot DB18C6$ の構造を示す。Li⁺と Na⁺は歪んだエーテル環の中に保持されているが、K⁺は最大限に開かれた環の中心に存在する。Rb⁺と Cs⁺はイオン径がキャビティ径よりも大きいため、環の上に付着している。O-M⁺原子間距離は Li⁺ (2.09 Å)から Cs⁺ (3.06 Å)まで徐々に増加しており、これは紫外スペクトルのブルーシフト値の大きさに対応している。同様の測定を B15C5, B18C6 についても行い、これらの情報からエーテル環のサイズおよびベンゼン環の存在が CE の包接構造に及ぼす影響を議論する。

[1] R. M. Izatt et al., *Chem. Rev.* **1985**, 85, 271. [2] P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 193, 227. [3] Y. Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, in press (DOI: 10.1021/ja2046205). ^a École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

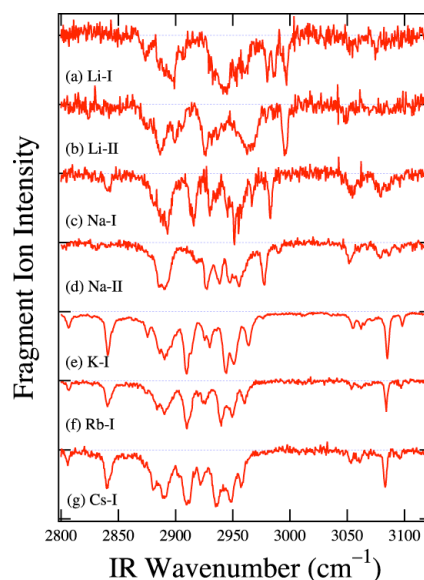


図3 $M^+ \cdot DB18C6$ の赤外スペクトル

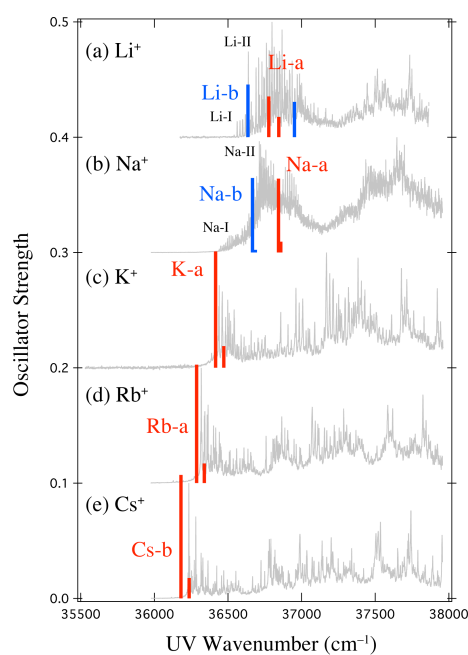


図4 $M^+ \cdot DB18C6$ の紫外スペクトルと TD-DFT 計算結果との比較

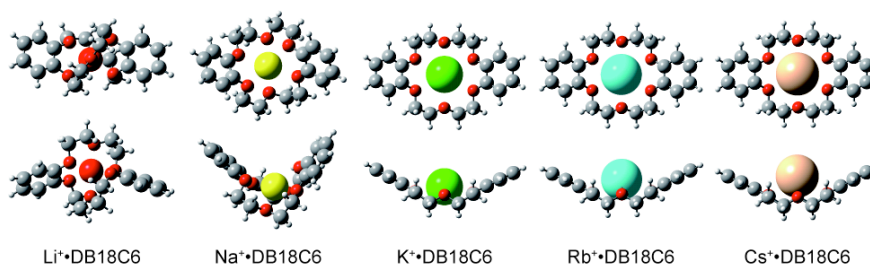


図5 $M^+ \cdot DB18C6$ の構造。Li⁺と Na⁺については最安定構造のみ示した。