

# クラウンエーテルの金属イオン包接に対する 溶媒効果の研究

(広大院理\*, ローザンヌ連邦工科大学\*\*)

○井口佳哉\*, 江幡孝之\*, T. R. Rizzo\*\*

【序】溶液中においてクラウンエーテル(CE)は金属イオン選択性を示す事が知られている。この選択性は、CEと金属イオンのサイズの適合に加え、溶媒和によって支配されていることが理論的に示唆されている (Glendening et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10657)。我々はこれまでに金属イオン-CE包接錯体の気相極低温紫外スペクトルおよび赤外スペクトル測定に成功し、そのコンフォーマーの数と構造を決定してきた (Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256; Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 4057)。本研究では、水、メタノールにより溶媒和された金属イオン-CE包接錯体について同様の実験を行い、包接錯体に対する溶媒和とCEのイオン選択性の間の関係について考察した (Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 1815)。

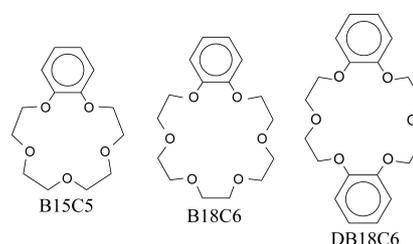


図1 使用したCE

【実験】実験は、四重極質量分析計と極低温冷却22極子イオントラップのタンデム型質量分析計により行った。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)。溶媒和された金属イオン-CE包接錯体をエレクトロスプレーにより生成させ、目的のサイズの錯体のみを質量選別後、極低温イオントラップにて冷却 (~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、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OH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ーマー数を決定した。また、これらの錯体の構造最適化、振動解析をM05-2X/6-31+G(d)レベルで行い、実験で得られた赤外スペクトルと理論赤外スペクトルを比較することにより、コンフォーマーの構造を決定した。

## 【結果と考察】

### (1) $K^+ \cdot DB18C6 \cdot (H_2O)_n$ ( $n = 1-5$ )

図2に紫外光解離スペクトルを示す。全てのサイズがシャープな振電バンドを与えていることがわかる。これらのバンドについて赤外-紫外二重共鳴スペクトルを測定し、コンフォーマー数とその構造を決定した。図3に  $n = 3$  錯体のOH伸縮振動の赤外-紫外二重共鳴スペクトル (赤) と計算スペクトル

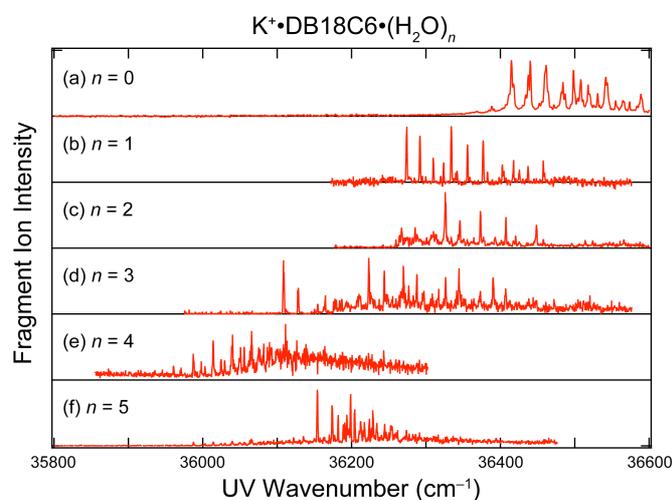


図2  $K^+ \cdot DB18C6 \cdot (H_2O)_n$  の紫外光解離スペクトル

ル（青）を示す。この結果から、 $n = 3$  錯体では少なくとも 2 種類のコンフォーマーが存在することがわかる。それに対し、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$  の  $n = 3$  錯体は一種類のコンフォーマーしか存在しなかった。DB18C6 は  $K^+$  とサイズが適合しており、DB18C6 のキャビティにぴったり収まる。 $K^+$  はキャビティでシールドされるため、水分子は  $K^+$  に対し非常に安定な特定の溶媒和サイトを見つけることが難しく、複数のコンフォーマーを生じていると考えられる。それに対し、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$  イオンは  $K^+$  よりイオン半径が大きいためにキャビティからはみ出てしまう。そのため、水分子は  $Rb^+$ 、 $Cs^+$  と直接結合することができ、安定な一つのコンフォーマーのみを形成すると解釈できる。

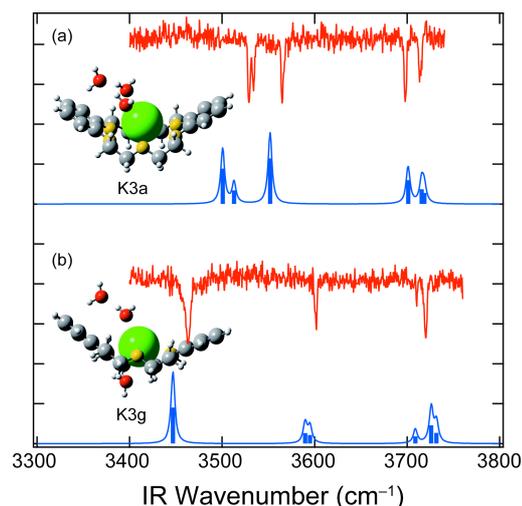


図 3  $K^+ \cdot DB18C6 \cdot (H_2O)_3$  の赤外スペクトル

(2)  $M^{2+} \cdot CE \cdot L$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Mn$ ;  $CE = B15C5$  and  $B18C6$ ;  $L = H_2O$  and  $CH_3OH$ )

同様の実験を、CE と 2 価金属イオンの水あるいはメタノール溶媒和錯体 ( $M^{2+} \cdot CE \cdot L$ ) に対して行った。表 1 に本実験で決定した各錯体のコンフォーマー数を示す。 $H_2O$ 、 $CH_3OH$  のいずれの場合でも、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  で B18C6 錯体の方が B15C5 錯体よりもコンフォーマー数が多い。これは、B15C5 はこれらのイオンよりもキャビティ径が小さくイオンがはみ出てしまうために、溶媒和が起こったときに特定の 1 つないし 2 つのコンフォーマーのみが安定になるためであると考えられる。一方、 $Ba^{2+}$  については、B18C6 錯体の方が B15C5 より多いという明確な傾向は見られない。これは、 $Ba^{2+}$  に対しては B18C6 でもキャビティ径が小さく、イオンがキャビティからはみ出てしまっているためであると考えることができる。

表 1  $M^{2+} \cdot CE \cdot L$  のコンフォーマー数

L	H <sub>2</sub> O		CH <sub>3</sub> OH		ion radii (Å)
	B15C5	B18C6	B15C5	B18C6	
Ca <sup>2+</sup>	1	3	1	3	1.14
Sr <sup>2+</sup>	2	3	2	5	1.32
Ba <sup>2+</sup>	2	1	1	2	1.49
Mn <sup>2+</sup>	1	2	1	3	0.97

cf. Na<sup>+</sup> (1.16 Å), K<sup>+</sup> (1.52 Å), Rb<sup>+</sup> (1.66 Å), Cs<sup>+</sup> (1.81 Å)

【まとめ】  $K^+ \cdot DB18C6 \cdot (H_2O)_n$  と  $M^{2+} \cdot CE \cdot L$  の結果を総合すると、CE のキャビティとイオンのサイズが適合している場合では、していない場合に比べて溶媒まで含めたコンフォーマーの数が多い傾向があることがわかる。コンフォーマーの数が多いということは、CE による金属イオンの取り込み方が多いことを示唆しており、サイズマッチングが良い系ではエントロピー的な観点からもそのイオン選択性を増大させることになると解釈できる。