

3P029

## 表面増強赤外分光法によるクラウンエーテルの 金属イオン包接現象の観測

(広大院理) 井口佳哉, 菊田里菜, 山内 佑, 池田俊明, 灰野  
岳晴, 江幡孝之

【序】クラウンエーテル (CE) は溶液中においてイオンを選択的に包接する性質をもつ。我々の研究の目的は、CE のイオン選択性と、その包接構造、溶媒効果との間の関係を分光学的に明らかにし、イオン選択性を制御している要因について分子論的に明らかにすることである。我々はこれまでに、極低温イオントラップを用いた気相光解離分光により、CE-金属イオン錯体とその水和物のコンフォメーションを明らかにしてきた (Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256; Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 1815)。またそれと並行して、金薄膜上に化学吸着させた CE に金属イオンを包接させ、その赤外スペクトルを表面増強赤外吸収 (SEIRA) 分光法により測定し、CE のイオン包接に伴うスペクトル変化とその生成平衡定数を決定してきた (Inokuchi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, *592*, 90)。本研究では、18-crown-6 (18C6) および 15-crown-5 (15C5) を金薄膜上に化学吸着させた金薄膜を作成し、これにアルカリ金属イオンの水溶液およびメタノール溶液を添加して CE-金属イオン包接錯体を生成させ、その赤外スペクトルから、CE のサイズ選択性およびそれに対する溶媒効果を明らかにすることを目的として研究を行った。

【実験】図 1 に、本実験で作成した金薄膜の模式図を示す。全反射型赤外分光 (ATR) のための Si プリズムの表面に真空蒸着によって金薄膜 (厚さ~8 nm) を作成した。この Si プリズムを FT-IR 分光器内に設置し、有機合成により作成した 18C6 および 15C5 のチオール化合物の DMSO 溶液をこの金薄膜上に添加して、金薄膜上に CE を化学吸着させた。その後、アルカリ金属塩の水溶液あるいはメタノール溶液をこの薄膜上に添加し、CE-金属イオン包接錯体を生成させた。イオン錯体形成にともなう赤外スペクトルの変化を、純溶媒の時との差スペクトルとして観測した。また、金属イオンの濃度に対して赤外強度をプロットすることにより、イオン錯体の解離定数 ( $K_D$ ) を得た。

【結果と考察】図 2 に、15C5\_C6 に NaCl 水溶液を添加した時の差スペクトル (図 2(a)), および 18C6\_C6 に KCl のメタノール溶液を添加した時の差スペクトル (図 2(b)) を示

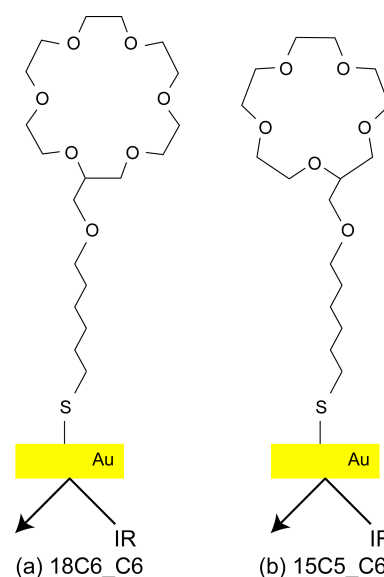


図 1 クラウンエーテル修飾金薄膜

す。どちらの場合でも、 $1100\text{ cm}^{-1}$  付近に強い信号が観測されている。この領域の吸収は C-O 伸縮振動と帰属されており、金属イオン包接に伴い C-O 伸縮振動の強度とバンド位置が変化していることがわかる。メタノールでは、その金属塩の溶解度が水に比べて低いために、水溶液の様な高濃度 ( $> 10\text{ mM}$ ) の実験を行うことはできない。しかし図 2(b) に示した通り、水溶液よりもかなり低い濃度でも赤外信号が明瞭に観測されており、錯体の解離平衡定数  $K_D$  が水の場合よりもかなり小さいと予想される。この実験を全てのアルカリ金属イオンに対して行い、バンド強度の塩濃度依存性から決定した解離平衡定数の逆数 ( $K_D^{-1}$ ) を図 3 に示す。図 3(a) は 15C5\_C6 と水溶液の組み合わせの結果、図 3(b) は 18C6\_C6 とメタノール溶液の組み合わせの結果である。比較の対象として 18C6\_C6 と水溶液の組み合わせの結果を赤で示した。18C6\_C6 と水溶液の組み合わせでは  $\text{K}^+$  で極大を示しているが、15C5\_C6 では  $\text{Na}^+$  で極大を示している。溶液中で 15C5 は  $\text{Na}^+$  選択性を示すことが知られているので、炭化水素鎖で金薄膜に結びつけられた CE の選択性は、溶液中の CE と同様の傾向を示すことが示唆される。一方、メタノール溶液を用いた 18C6\_C6 の実験では (図 3(b)), 全体的にその平衡定数は 3 桁以上増大しているが、水溶液で見られた  $\text{K}^+$  選択性がみられず、イオン選択性は溶媒に依存することがわかる。今後は、このイオン選択性、溶媒和されたイオン包接錯体と使用する溶媒との関係を、得られた赤外スペクトルを詳細に解析にすることにより明らかにしたいと考えている。

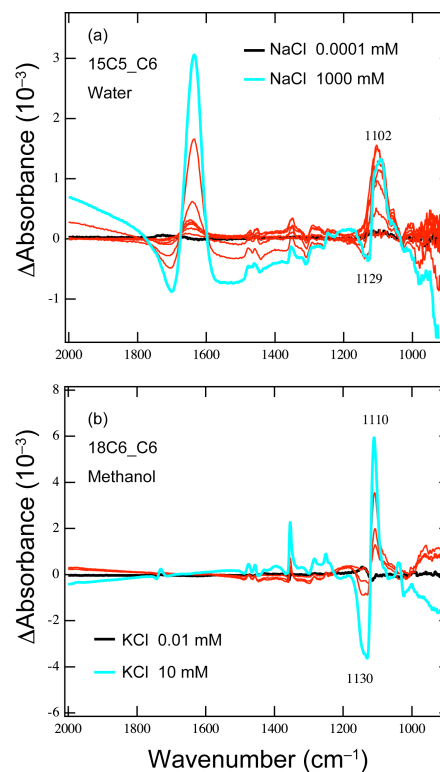


図 2 SEIRA スペクトル

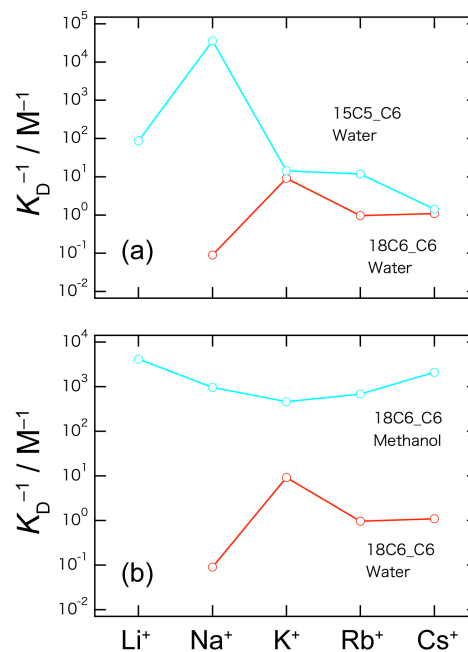


図 3 15C5\_C6 と 18C6\_C6 の平衡定数

【謝辞】 赤外スペクトルの測定に際し、分子科学研究所の古谷祐詞准教授、木村哲就博士、Guo Hao 博士にお世話になりました。