

2P003

極低温気相クラウンエーテル包接イオン錯体のレーザー分光

(広島大院・理¹, エクス・マルセイユ大学²) ○江幡孝之¹, 井口 佳哉¹, 森島 史哉¹,
灰野 岳晴¹, 関谷 亮¹, Claude Dedonder², Christophe Jouvet²

Laser spectroscopic study on cryogenically cooled complex ions of crown ethers in the gas phase

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ. ¹, CNRS, Aix-Marseille Univ. ²)

○Takayuki Ebata¹, Yoshiya Inokuchi¹, Fumiya Morishima¹, Takeharu Haino¹,
Ryo Sekiya¹, Claude Dedonder², Christophe Jouvet²

【序】クラウンエーテル(CE)はホスト-ゲスト化学において盛んに用いられているホスト分子である。我々のグループではこれまで CE が金属イオンや中性分子を包接する際のコンフォメーション変化を、気相極低温条件下でのレーザー分光や量子化学計算をもとに研究を行って来た。本研究では、プロトン付加アミン類と種々の大きさの CE との包接錯体を極低温下で生成し、電子状態や光励起後の解離を単体と比較し、包接錯体形成がプロトン付加アミン類の電子状態や光化学反応に及ぼす効果を調べた。

【実験】包接錯体として、ゲスト分子にプロトン付加アニリン ($An \cdot H^+$) およびプロトン付加ジベンジルアミン ($dBAM \cdot H^+$) を用いた。ホスト分子には色団をもたないクラウンエーテル 15-Crown-5 (15C5), 18-Crown-6 (18C6), 24-Crown-8 (24C8), および発色団をもつ Dibenzo-18-Crown-6 (DB18C6), Dibenzo-24-Crown-8 (DB18C8) を用いた。また今回 $dBAM \cdot H^+$ とクラウンエーテルとの擬ロタキサンを合成してもちいた。実験は、エクス・マルセイユ大学が保有する ESI/Cold Ion-Trap レーザー分光装置を用いた。図1に、用いた ESI/Cold Ion-Trap 装置図を示す。プロトン付加体や錯体は、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) で生成した。イオンは八極子イオンガイドを通じて 20 ~ 30 K に冷却した四極子イオントラップ(QIT)に導かれ、トラップ内の He 気体との衝突により十分冷却される。QIT 中のイオンにナノ秒可変 UV レーザーを照射し解離フラグメントをモニターする UV 光解離 (UVPD) スペクトルを観測した。解離フラグメントは、リフレクトロン型 TOF 質量測定装置で同定した。

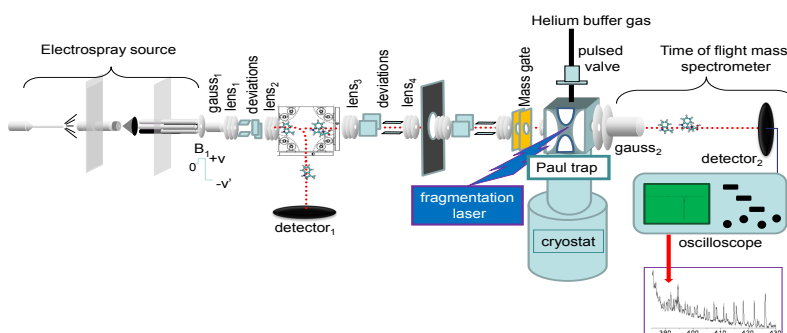


図 1, ESI/Cold Ion-Trap 装置

【結果】 ①【 $\text{An}\cdot\text{H}^+$, $\text{An}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$, $\text{An}\cdot\text{H}^+\cdot 15\text{C5}$ 】図2に $\text{An}\cdot\text{H}^+$, $\text{An}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$, $\text{An}\cdot\text{H}^+\cdot 15\text{C5}$ の $\text{S}_1\text{-S}_0$ UVPD スペクトルを示す。 $\text{An}\cdot\text{H}^+$ では(0,0)バンドが $38,215\text{ cm}^{-1}$ に現れ 920 cm^{-1} のプログレッションを示す。中性 An に比べ $\text{S}_1\text{-S}_0$ (0,0)バンドが約 4200 cm^{-1} blue-shift している。 $\text{An}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$ の電子遷移は $\text{An}\cdot\text{H}^+$ に比べさらに 350 cm^{-1} blue-shift するが、振電バンドはほぼ同じ構造を示す。一方、 $\text{An}\cdot\text{H}^+\cdot 15\text{C5}$ のスペクトルは $\text{An}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$ と異なり、大きく blue-shift しブロードな構造しか

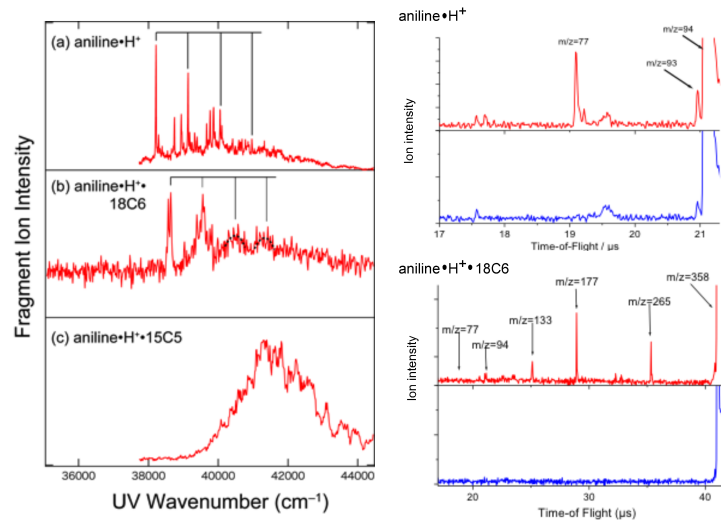


図2. (左) (a) $\text{An}\cdot\text{H}^+$, (b) $\text{An}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$, (c) $\text{An}\cdot\text{H}^+\cdot 15\text{C5}$ の UVPD スペクトル, (右) TOF スペクトル

示さない。この違いは、ホストの 15C5 では、 $\text{An}\cdot\text{H}^+$ の NH_3^+ 基の対称性が低下しベンゼン側との超共役が異なるためと考えられる。また、解離フラグメントをみると $\text{An}\cdot\text{H}^+$ では C_5H_5^+ ($m/z=77$) が主の解離生成物であるが、 $\text{An}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$ では $18\text{C6}\cdot\text{H}^+$ ($m/z=267$) や、 $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\cdot\text{H}^+$ ($m/z=177$), $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\cdot\text{H}^+$ ($m/z=133$) が解離生成物である。このことから、 $\text{An}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$ を紫外励起すると $\text{An}\cdot\text{H}^+$ は解離せず H^+ が 18C6 側に移動し、その後 $18\text{C6}\cdot\text{H}^+$ として解離するか、さらに $18\text{C6}\cdot\text{H}^+$ が解離している。このように CE が $\text{An}\cdot\text{H}^+$ の電子状態や光解離に対して著しいかご効果を示すことが分かった。

②【 $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+$, $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$, $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+\cdot 24\text{C8}$ 】図3に $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+$, $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$, $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+\cdot 24\text{C8}$ の UVPD スペクトルを示す。 $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+$ は $37,450\text{ cm}^{-1}$ に(0,0)バンドが現れ 930 cm^{-1} のプログレッションを示す。 $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$, $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+\cdot 24\text{C8}$ の UVPD では、どちらも $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+$ が解離するが $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+\cdot 24\text{C8}$ の解離生成の割合が $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$ に比べ $1/10$ 以下になっている。この理由は、 $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+\cdot 24\text{C8}$ が pseudo-rotaxane 構造になっているので、解離に大きなバ

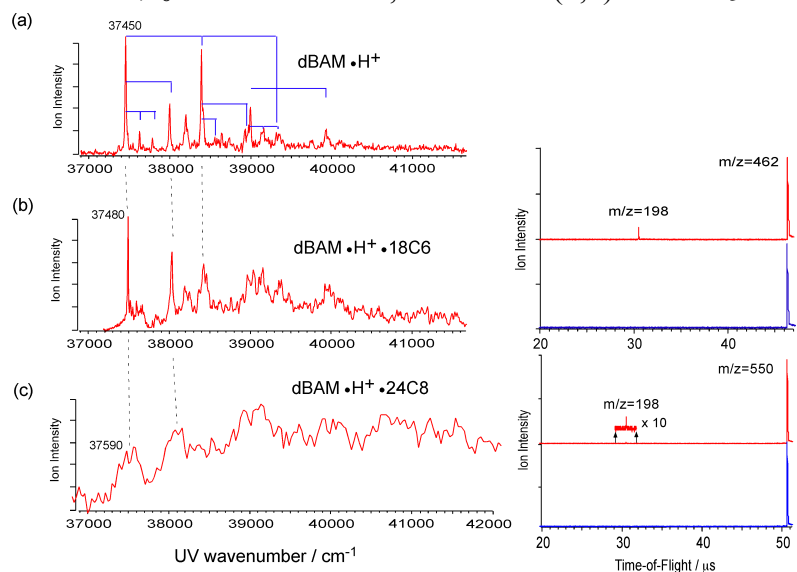


図3. (左) (a) $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+$, (b) $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+\cdot 18\text{C6}$, (c) $\text{dBAM}\cdot\text{H}^+\cdot 24\text{C8}$ の UVPD スペクトル, (右) TOF スペクトル

ヤーが存在するためと考えられる。