

極低温イオントラップを用いた、ホスト-ゲスト錯体の気相分光

(広島大学院理, EPFL[†]) 井口佳哉, Thomas R. RIZZO[†]

【はじめに】1967年に Pedersen によって発見されたクラウンエーテル (以下 CE) はその空孔にカチオンを効率的にトラップすることから (Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**), ホスト分子として有機合成などで広範に利用されている。Pedersen は CE とカチオンの間の錯体形成の判定を紫外吸収スペクトルで行ったが, その測定は室温, メタノール溶液で行われたためスペクトルのバンド幅が広く, 錯体構造の議論までには至らなかった。その後, 2009年に Kim らにより真空中の金属イオン-CE 錯体の紫外スペクトルが観測されたが (Kim et al., *J. Phys. Chem. A*, **2009**), 冷却が十分でなく, 紫外スペクトルはブロードのままであった。本研究では, 真空中に取り出した金属イオン-CE 錯体を極低温 22 極子イオントラップにより冷却した後にその紫外光解離スペクトルを測定し, そこに出現する振電構造から錯体の幾何構造を決定することを試みた。本研究で用いたクラウンエーテルは dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), benzo-18-crown-6 (B18C6), benzo-15-crown-5 (B15C5) である。

【実験】実験は極低温 22 極子イオントラップを備えたタンデム型質量分析計で行った (Svendsen et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **2010**)。nanoelectrospray で生成させ質量選別した $M \cdot (CE)_n$ 錯体 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^+$; $CE = DB18C6, B18C6, B15C5$; $n = 1, 2$) を 4 K に冷却した 22 極子イオントラップ中で He ガスと衝突させることにより冷却する。これに UV レーザーを照射し, 光吸収の結果生成するフラグメントイオンを検出する。この収量を UV 波長に対しプロットし, $M \cdot (CE)_n$ 錯体の紫外スペクトルを得た。

【結果と考察】図 1 に室温と極低温で測定した $K^+ \cdot DB18C6$ 錯体の紫外スペクトルを示す。室温のスペクトルが幅広い吸収を与えているのに対し, 冷却したイオンではシャープな振電バンドが多数観測され, 冷却効果が顕著に現れている。ホットバンドの解析より, 錯体の振動温度は約 10 K と見積もられた。紫外スペクトルの振電構造から予想される, $Li^+ \cdot DB18C6$ 及び $K^+ \cdot DB18C6$ 錯体の構造を図 2 に示した。 Li^+ 錯体ではその大きさが DB18C6 の空孔よりも小さいため, エーテル環を歪ませて Li^+ を捕捉しているのに対し, $K^+ \cdot DB18C6$ ではエーテル環を最大限に開きその空孔を有効に使うて K^+ イオンを捉えている。

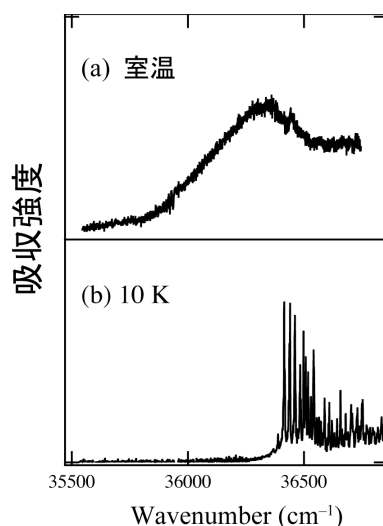


図 1 $K^+ \cdot DB18C6$ の紫外スペクトル

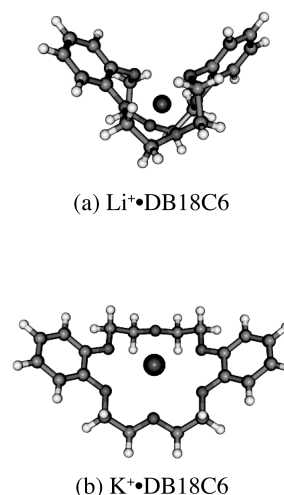


図 2 紫外スペクトルより予想される錯体の構造

[†]École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland

UV Spectroscopic Studies on Cold Host-Guest Complexes in 22-Pole Ion Trap

(Hiroshima University, EPFL[†]) Yoshiya INOKUCHI and Thomas R. RIZZO

【Introduction】 After the discovery of crown ethers (CEs) by Pedersen in 1967 (Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**), these have been used in host-guest chemistry for the selective capture of metal cations. In his study, UV spectroscopy was used as one of three criteria to verify the complex formation. However, since UV spectra of complexes were measured in methanol at room temperature, the absorption showed only broad features due to solvent effect and thermal congestion, and it was not possible to determine the structure of the complexes from the UV spectra. More recently, Kim and coworkers reported UV spectra of alkali metal ion–CE complexes produced by electrospray (Kim et al., *J. Phys. Chem. A*, **2009**). In their experiments, the complexes were cooled down to 150 K in the gas phase, but they still showed broad features in the UV spectra. In this study, we report UV photodissociation (UVPD) spectra of CE complexes with metal ions. The complexes are cooled down to ~10 K in a 22-pole ion trap. We use dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), benzo-18-crown-6 (B18C6), and benzo-15-crown-5 (B15C5) as host CE molecules.

【Experiment】 UVPD spectra of $M\cdot(CE)_n$ complexes ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^+$; $CE = DB18C6, B18C6, B15C5$; $n = 1, 2$) are measured with a tandem mass spectrometer equipped with a cold, 22-pole ion trap (Svendsen et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **2010**). The $M\cdot(CE)_n$ complexes are produced *via* nanoelectrospray, isolated by a quadrupole mass filter, and cooled down to ~10 K in the 22-pole ion trap. The cooled complexes are irradiated with a UV laser, and resulting fragment ions are detected with a second quadrupole mass spectrometer. UVPD spectra are obtained by plotting yields of fragment ions as a function of UV wavelength.

【Results and discussion】 FIG. 1 shows the UVPD spectra measured with the 22-pole ion trap at room temperature and 10 K. The uncooled complex has a broad absorption around 36300 cm^{-1} , whereas the UVPD spectrum of the cooled $K^+\cdot DB18C6$ complex consists of many sharp bands, with the band origin clearly observed at 36415 cm^{-1} . This result indicates that isolating the complexes and cooling them in the gas phase greatly simplify the UV spectra and hence facilitate structure determination. FIG. 2 displays the structure of the Li^+ and K^+ complexes expected on the basis of the UVPD spectra. In the $Li^+\cdot DB18C6$ complex, the DB18C6 component shrinks the ether ring and holds the Li^+ ion, because the hole size of DB18C6 is too large to catch Li^+ . For the K^+ complex, the DB18C6 component takes a boat-like open conformation because of the optimum size matching between the cavity of the open conformer and K^+ ion.

[†]École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland

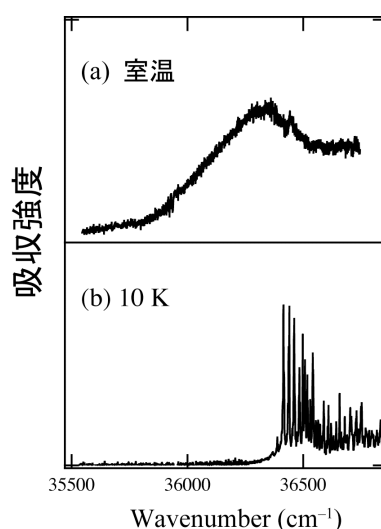


FIG. 1. UV spectra of $K^+\cdot DB18C6$

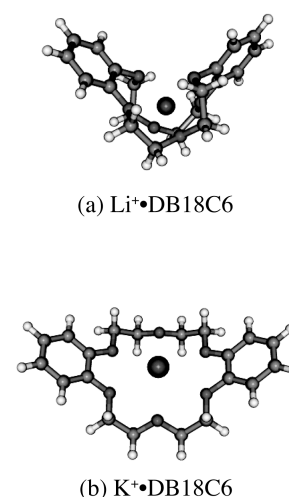


FIG. 2 Structure of (a) $Li^+\cdot DB18C6$ and (b) $K^+\cdot DB18C6$