

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

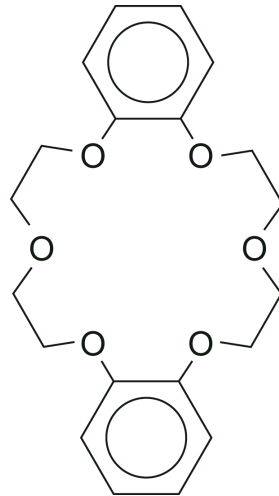
(広島大学) 井口佳哉

Outline

- Introduction
 - what are crown ethers?
- Experimental
 - Tandem mass spectrometer with a cold 22-pole ion trap
- Results and discussion
 - $M^+\cdot(\text{Crown Ether})_1$ (M = Li, Na, K, Rb, and Cs)
 - UV photodissociation spectroscopy
 - IR-UV double-resonance spectroscopy
 - Calculations
- Future perspectives

Crown Ether

- Dibenzo-18-crown-6 was first discovered by Pedersen in 1967 (he received the Nobel Prize in 1987).
- Used for many applications.



Dibenzo-18-crown-6
(DB18C6)

Crown Ether

■相間移動触媒

有機相－水相などの間で求核試薬であるイオンの移動を促進する

■イオン分離

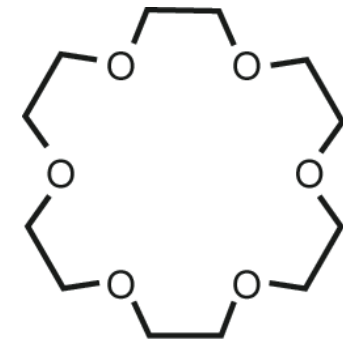
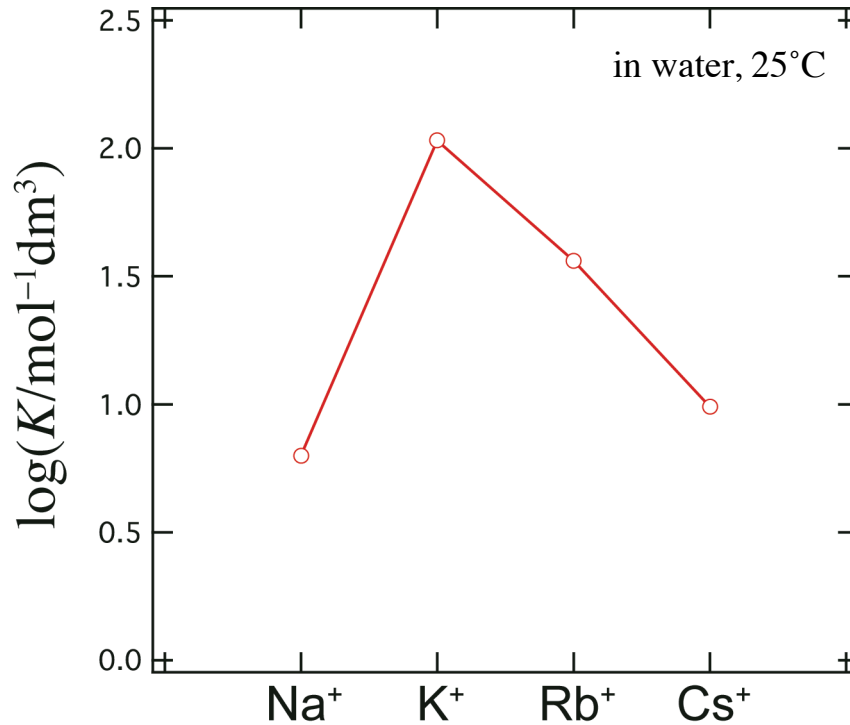
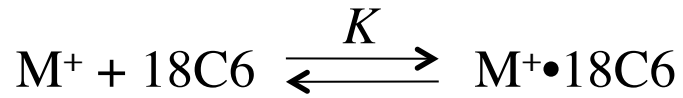
ある種類の金属イオンを**選択的に**除去する
例えば、放射性物質とか

■イオン運搬体（イオノフォア）

ある種類の金属イオンを**選択的に**取り込み、
生体膜を通過させる

選択性

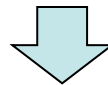
Crown Ether



18-crown-6
(18C6)

Izatt et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 7620.

18C6はK⁺に高い選択性をしめす



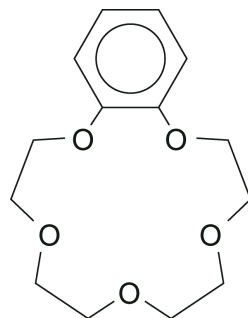
K⁺の大きさとエーテル環の大きさが同じくらいであるため。。。。

Crown Ether

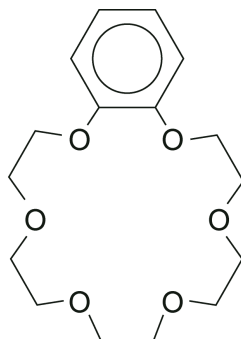
- Dibenzo-18-crown-6 was first discovered by Pedersen in 1967 (he received the Nobel Prize in 1987).
- Used for many applications.
- Mass spectrometric studies of metal ion-CE complexes
 - Dearden (1991), Brodbelt (1992), Armentrout (1996), Brutschy (1997),
- IR spectroscopy of metal ion-CE complexes
 - Lisy (2009), Martinez-Haya (2009)
- UV spectroscopy of metal ion-CE complexes
 - Kim (2009)
- UV and IR spectroscopy of jet-cooled CE
 - Ebata (2007), Zwier (2009)

UV Spectroscopy of Metal Ion–Crown Ether Complexes

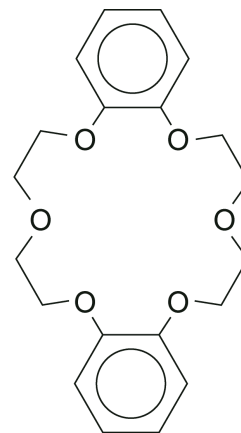
- Crown Ethers



B15C5



B18C6



DB18C6

(15C5: fit to Na⁺)

(18C6: fit to K⁺)

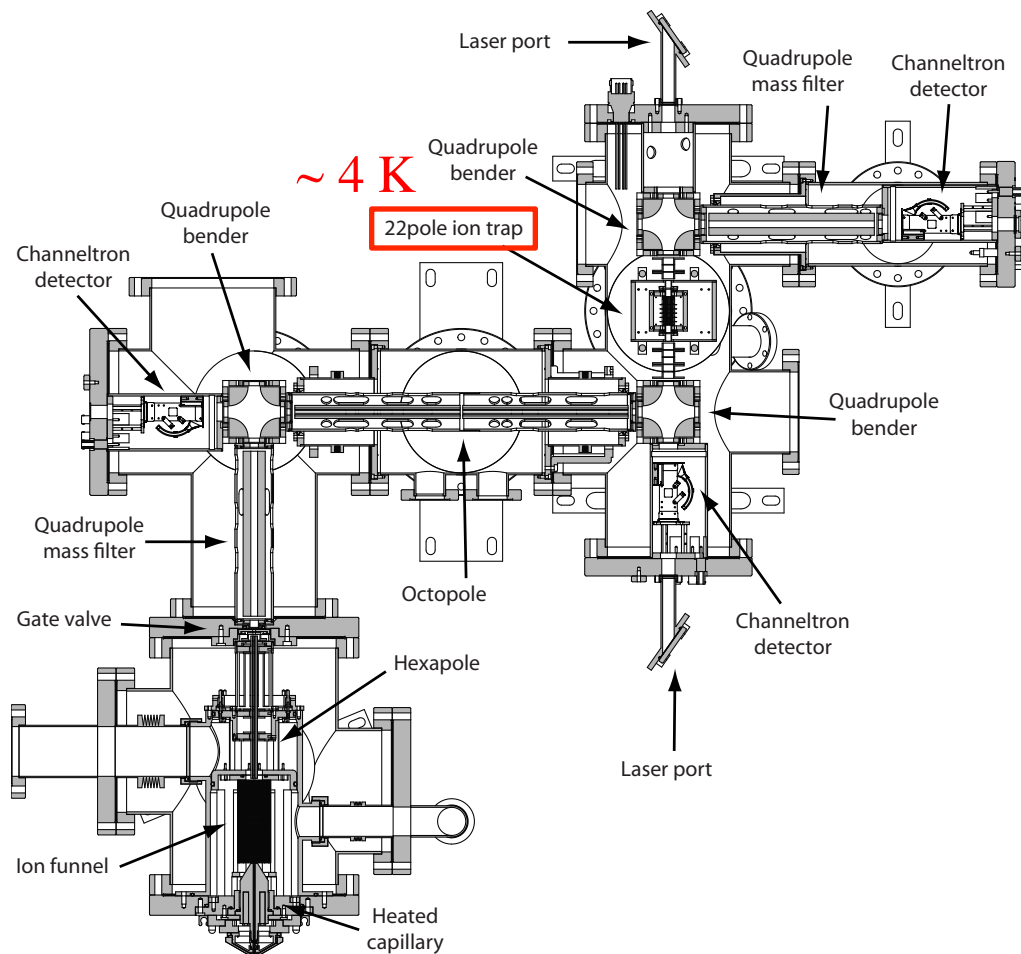
- Metal Ions

- Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺

- 1:1 complexes

- UV photodissociation spectroscopy
- IR-UV double-resonance spectroscopy

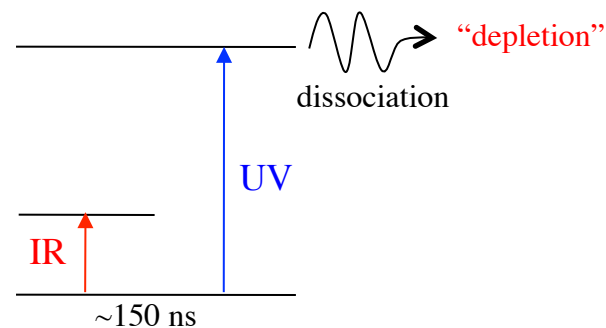
Experimental



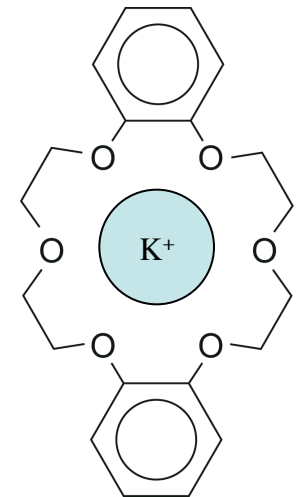
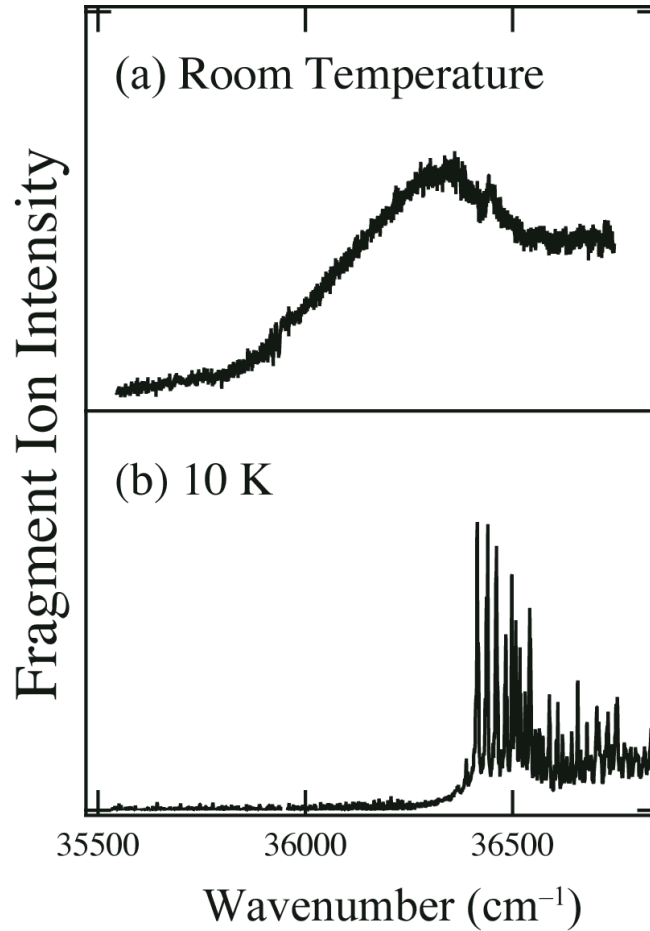
Svendsen, Lorenz, Boyarkin, and Rizzo,
Rev. Sci. Instrum., **2010**, *81*, 073107.

- nanoelectrospray
B15C5, B18C6, DB18C6
LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
in Methanol
20–200 μM

- UV spectroscopy
- IR-UV spectroscopy
UV power 1–1.5 mJ/pulse
IR power 4–5 mJ/pulse



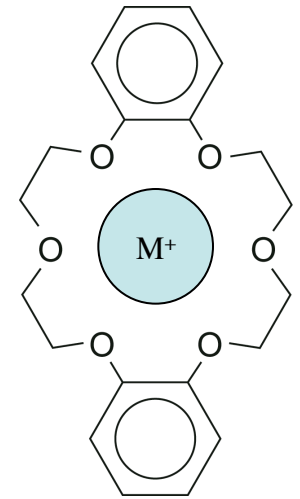
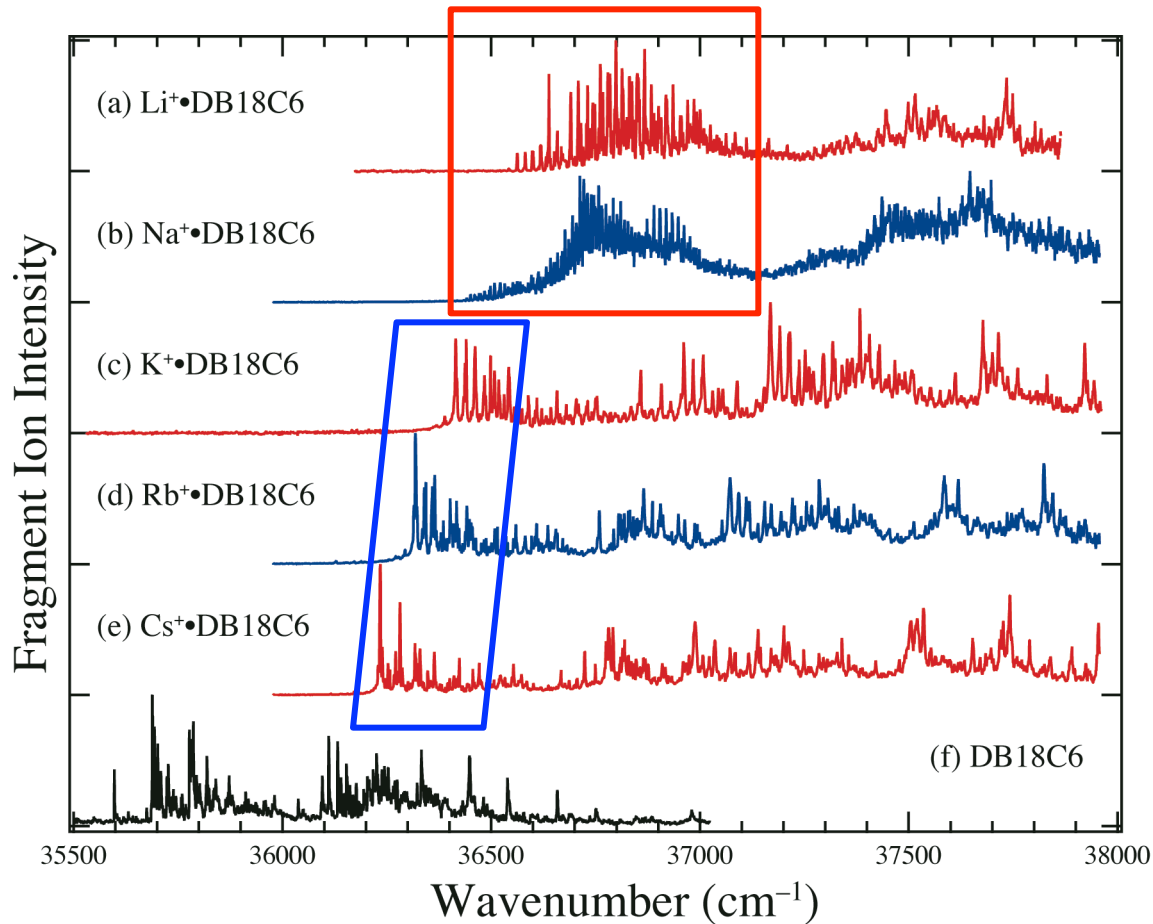
UV Spectra of $K^+ \cdot DB18C6$



$K^+ \cdot DB18C6$

冷却することによりシャープな振電構造が出現している

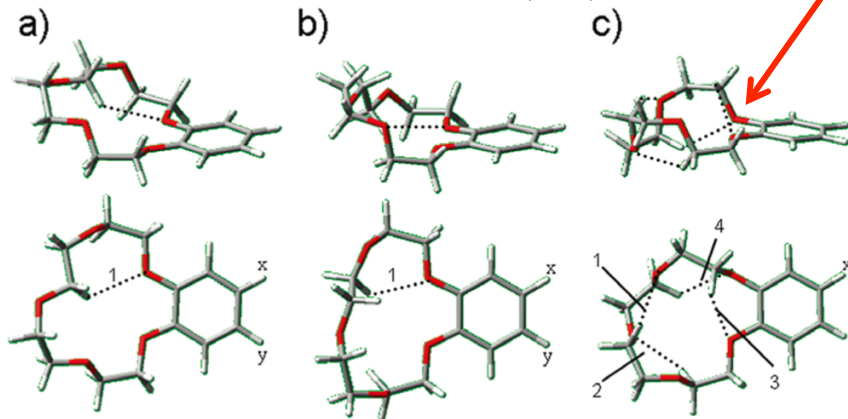
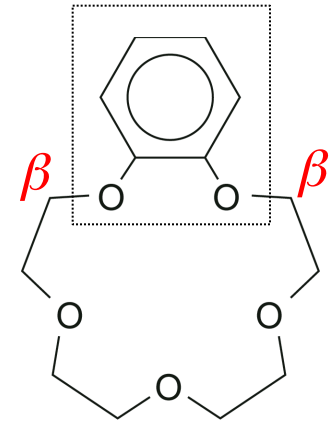
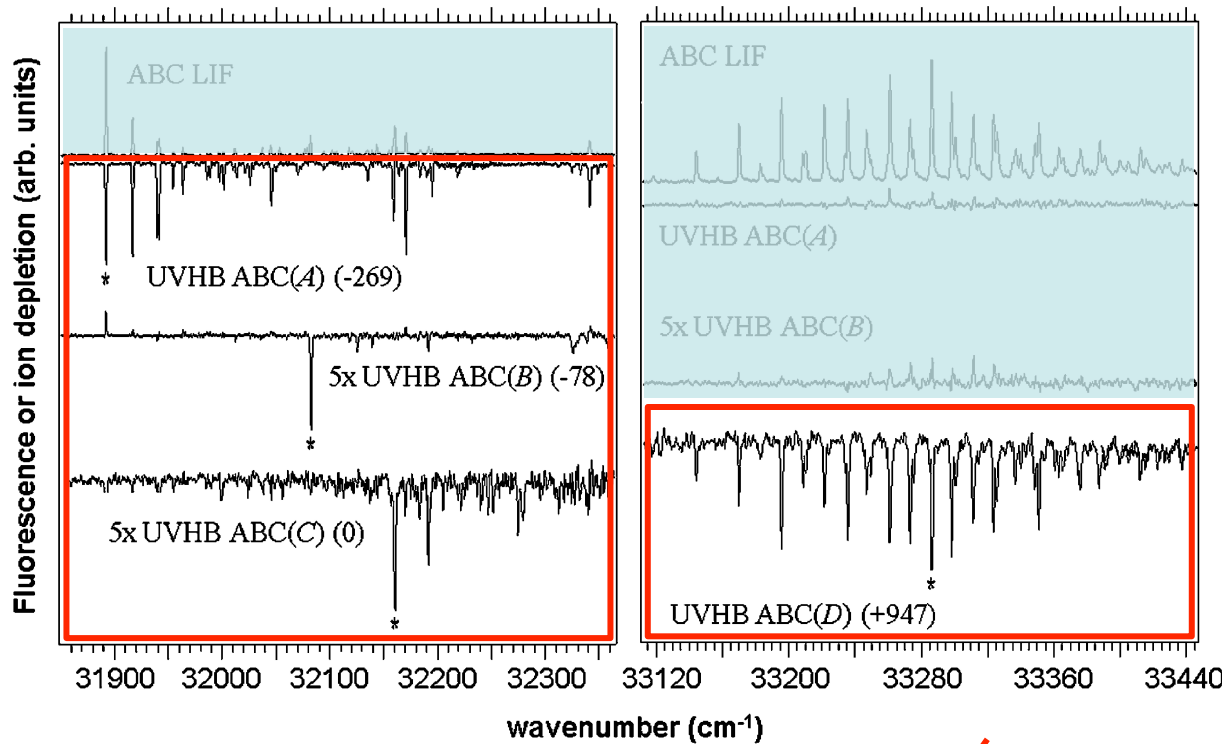
UV Spectra of $M^+ \cdot DB18C6$



$M^+ \cdot DB18C6$

振電構造が非常に異なる

UV Spectra of Neutral B15C5

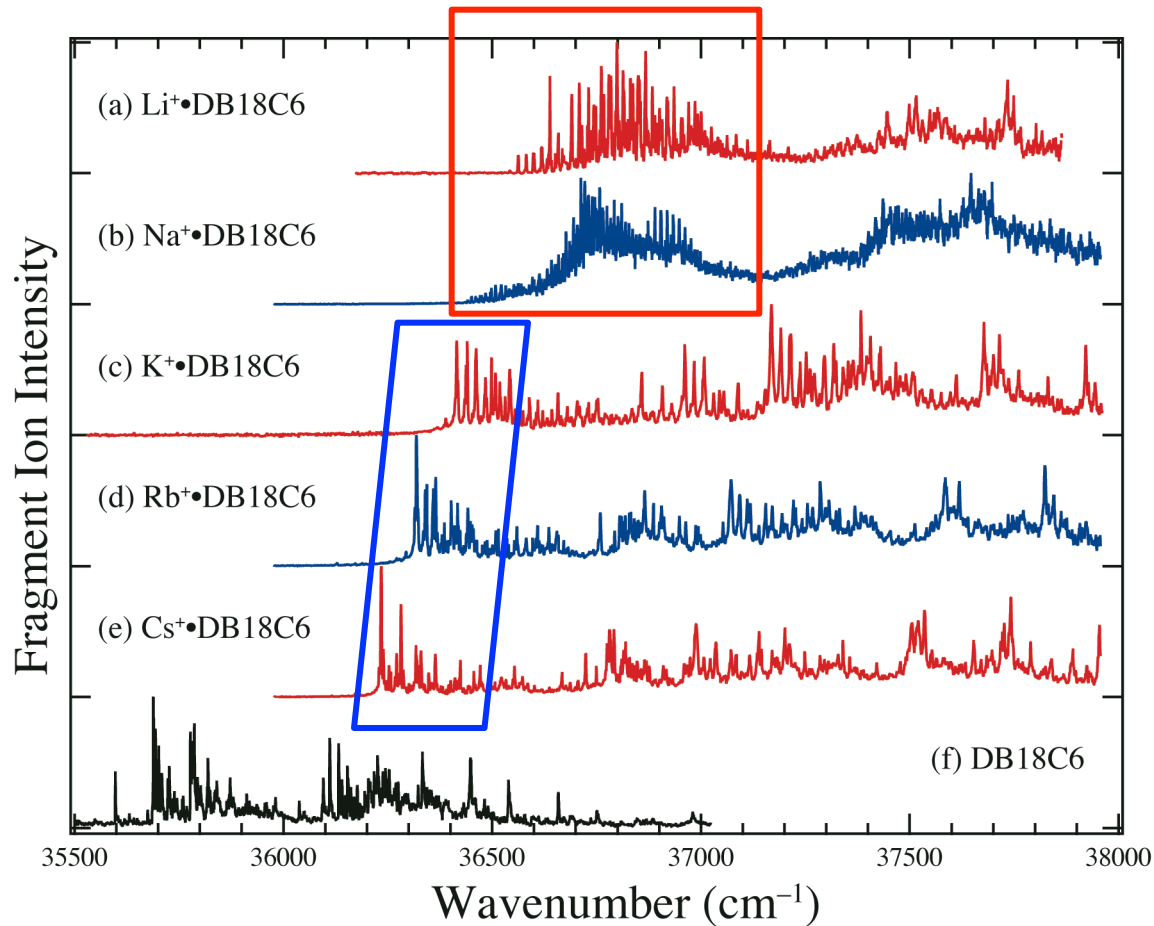


β 炭素が平面からずれると
ブルーシフト
弱い0-0バンド
低振動数の長いプログレッション
をしめす

Shubert et al., *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 8055.

リングが縮まった構造の証拠?

UV Spectra of $M^+ \cdot \text{DB18C6}$



■ Li^+ , Na^+

低振動数の長いプログレッション

↓
リングが縮んでいる？

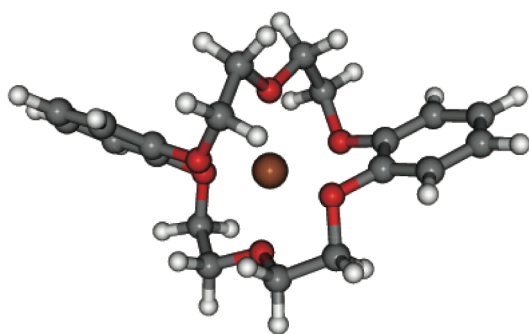
■ K^+ , Rb^+ , Cs^+

0-0バンドが一番強く、プログレッションもそれほど長くない

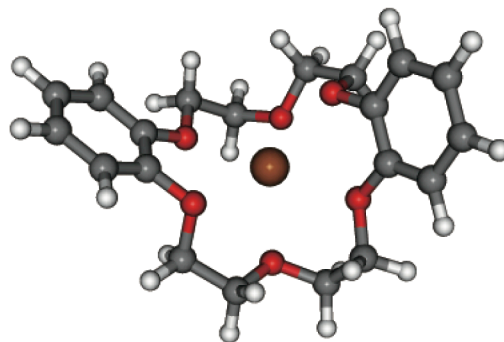
↓
リングが開いている？

Calculations of $M^+ \cdot \text{DB18C6}$

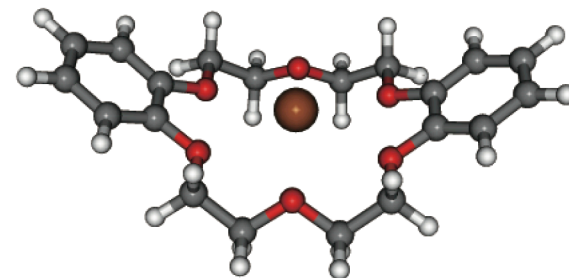
	$\text{Li}^+ \cdot \text{DB18C6}$	$\text{Na}^+ \cdot \text{DB18C6}$	$\text{K}^+ \cdot \text{DB18C6}$	
分子力場計算 安定構造の数 (10 kcal/mol以内)	219	201	123	MacroModel ver 9.1 MMFF94s
量子化学計算 安定構造の数 (3 kcal/mol以内)	6	7	2	GAUSSIAN09 M05-2X/6-31+G(d)



(a) $\text{Li}^+ \cdot \text{DB18C6}$



(b) $\text{Na}^+ \cdot \text{DB18C6}$

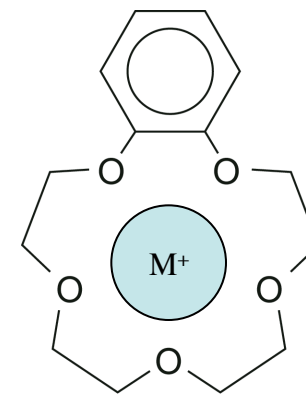
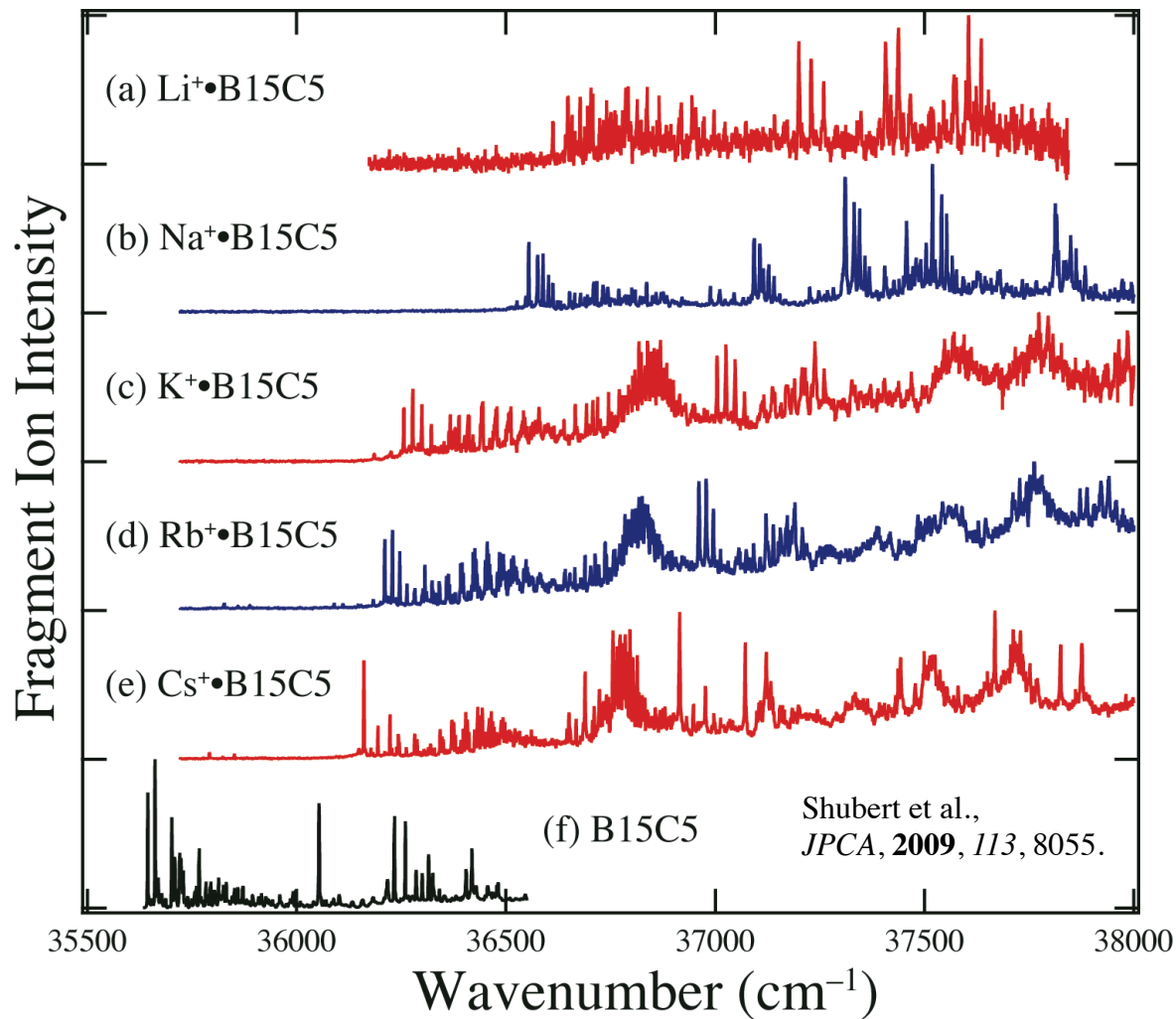


(c) $\text{K}^+ \cdot \text{DB18C6}$

Li^+ , Na^+ ではリングを縮ませてイオンを捕捉している
 K^+ ではリングを最大限に開いたopen構造をとっている

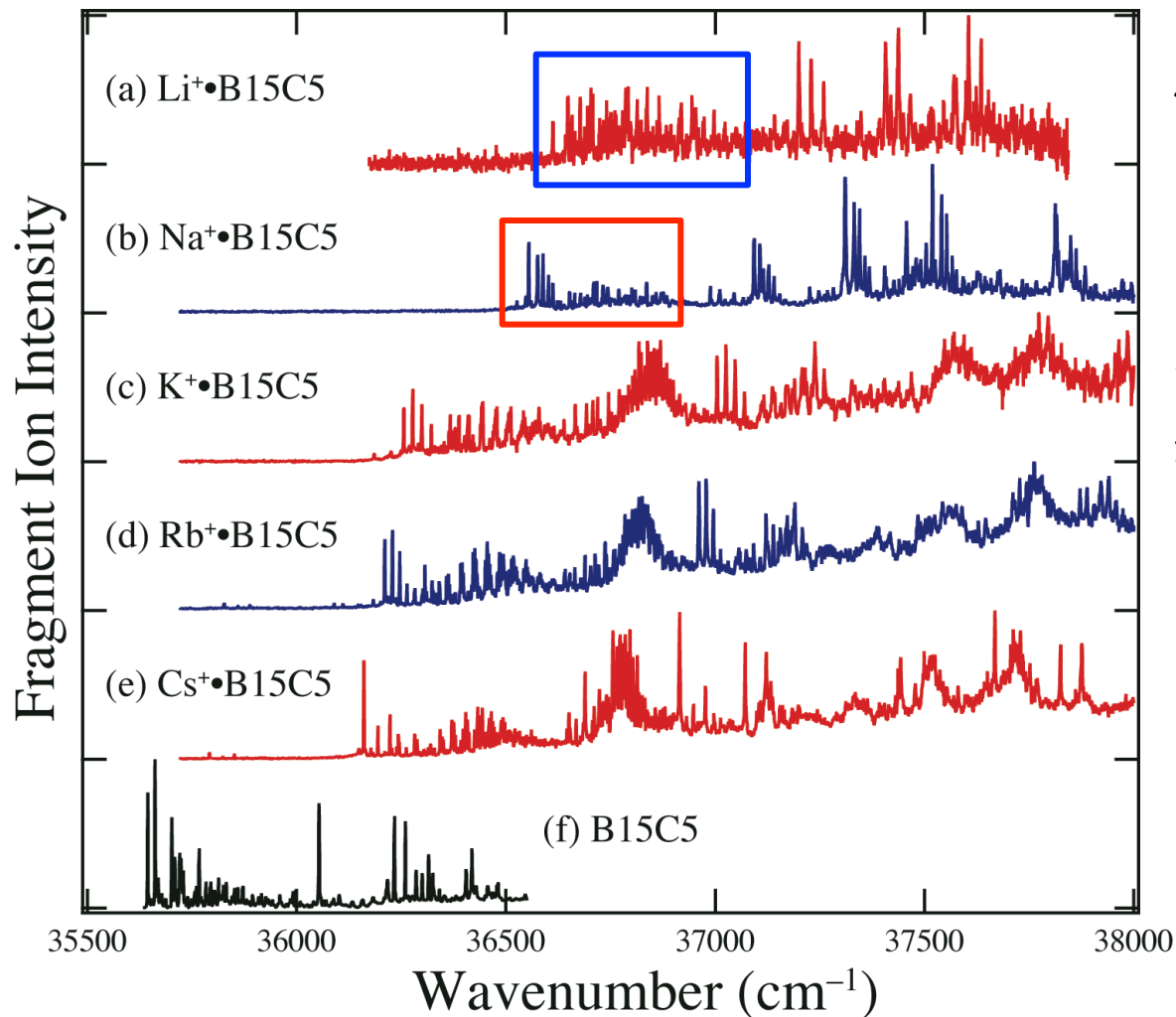
UVスペクトルから予想される構造と一致している

UV Spectra of $M^+ \cdot B15C5$



$M^+ \cdot B15C5$

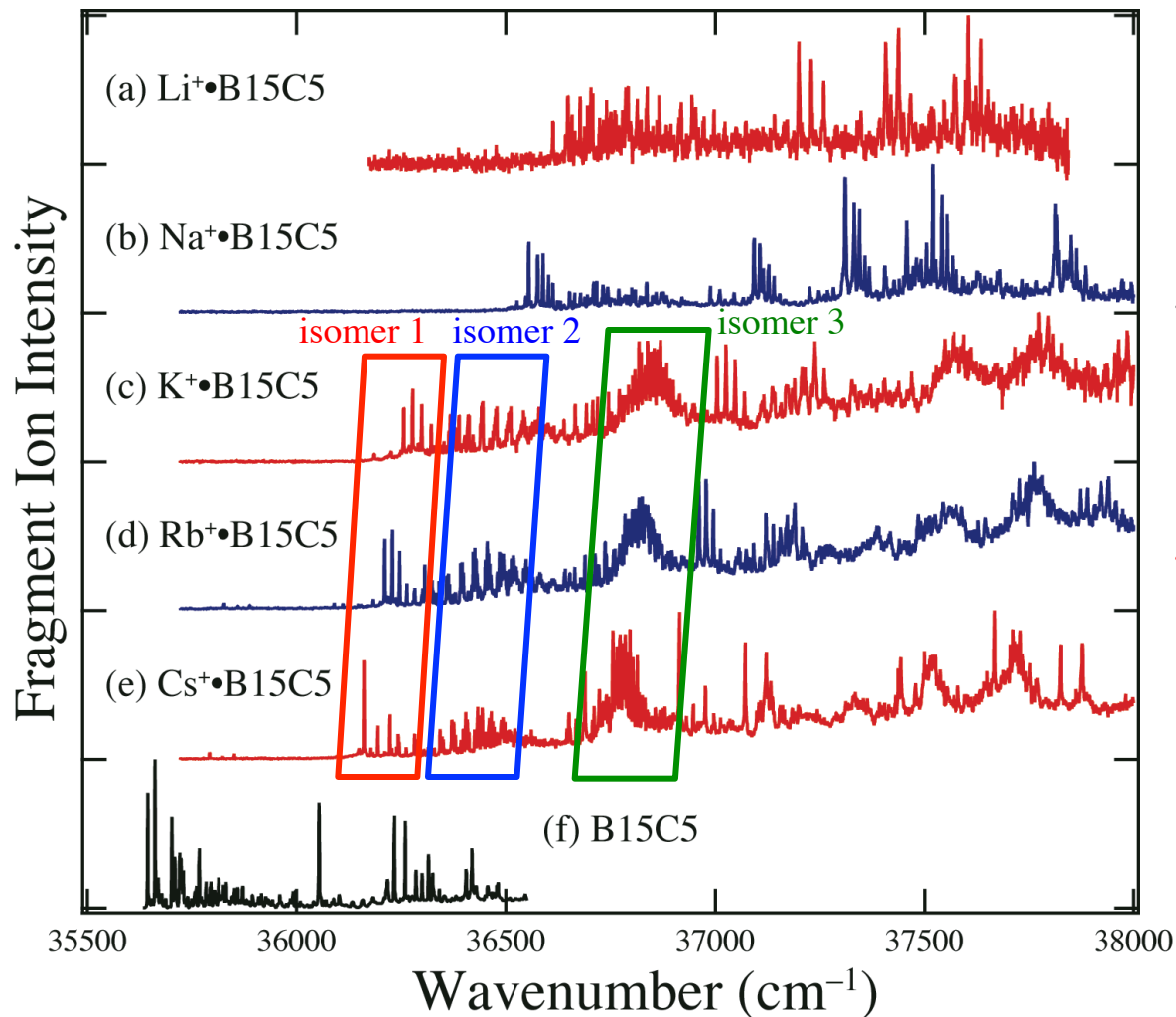
UV Spectra of $M^+ \cdot B15C5$



■ Li^+
低振動数の長いプログレッションがある
→ 縮まった構造？

■ Na^+
プログレッションはそれほど長くない
→ open構造？

UV Spectra of $M^+ \cdot B15C5$



■ $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$

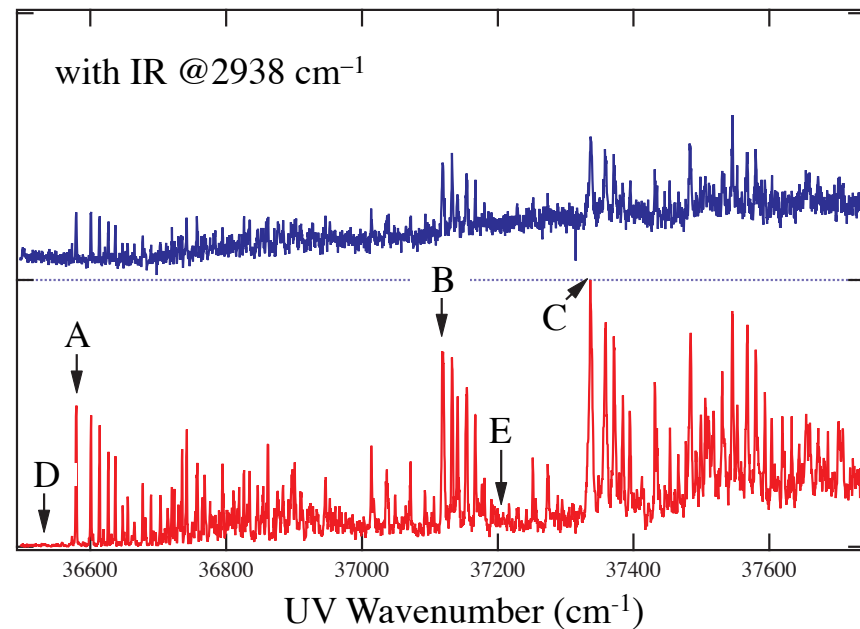
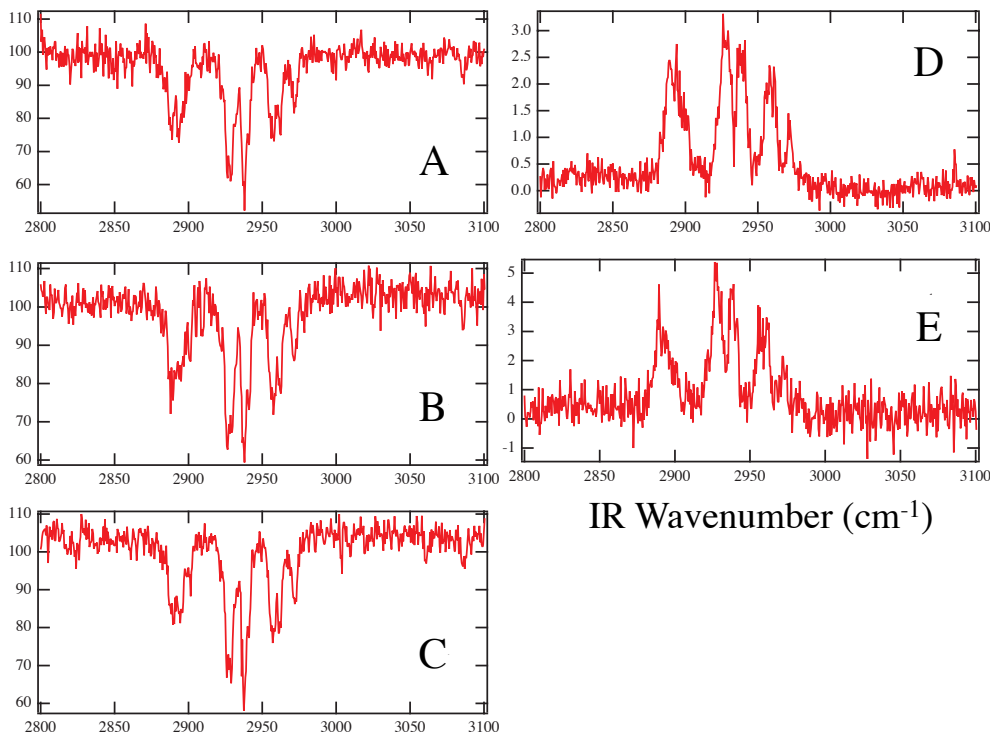
3種類の異性体が存在している様にみえる

高波数のものほど間隔が密になっている

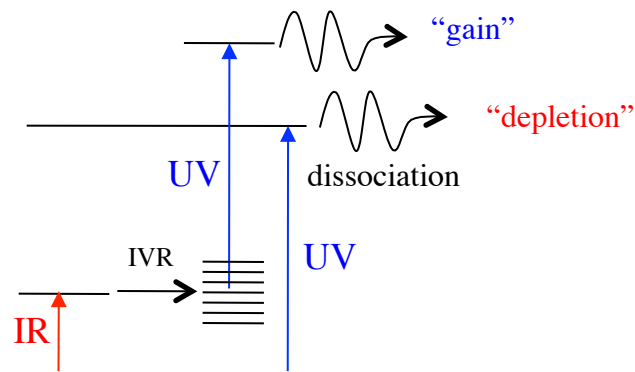
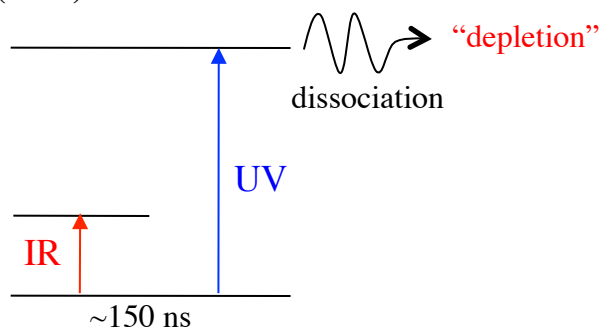
IR-UVで異性体かどうかを調べることができる

Na⁺•B15C5 IR-UV

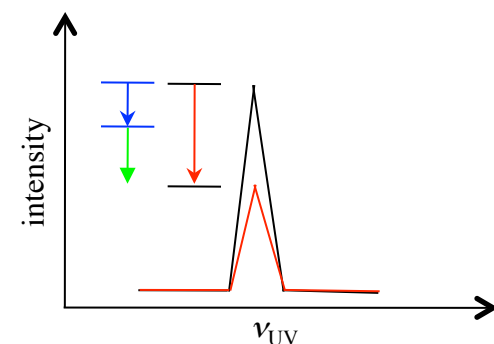
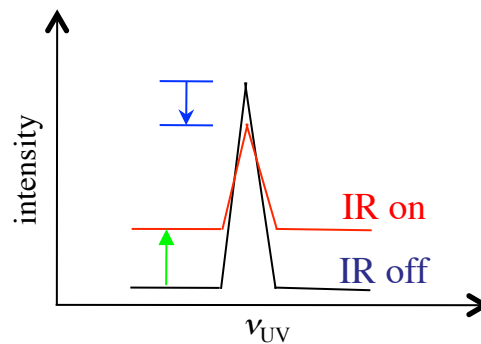
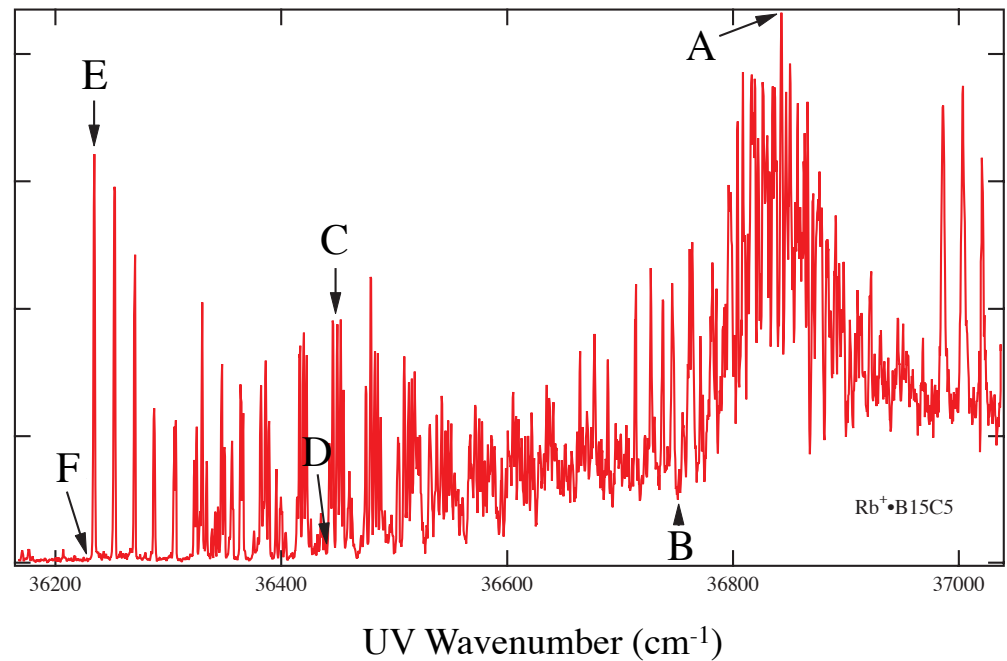
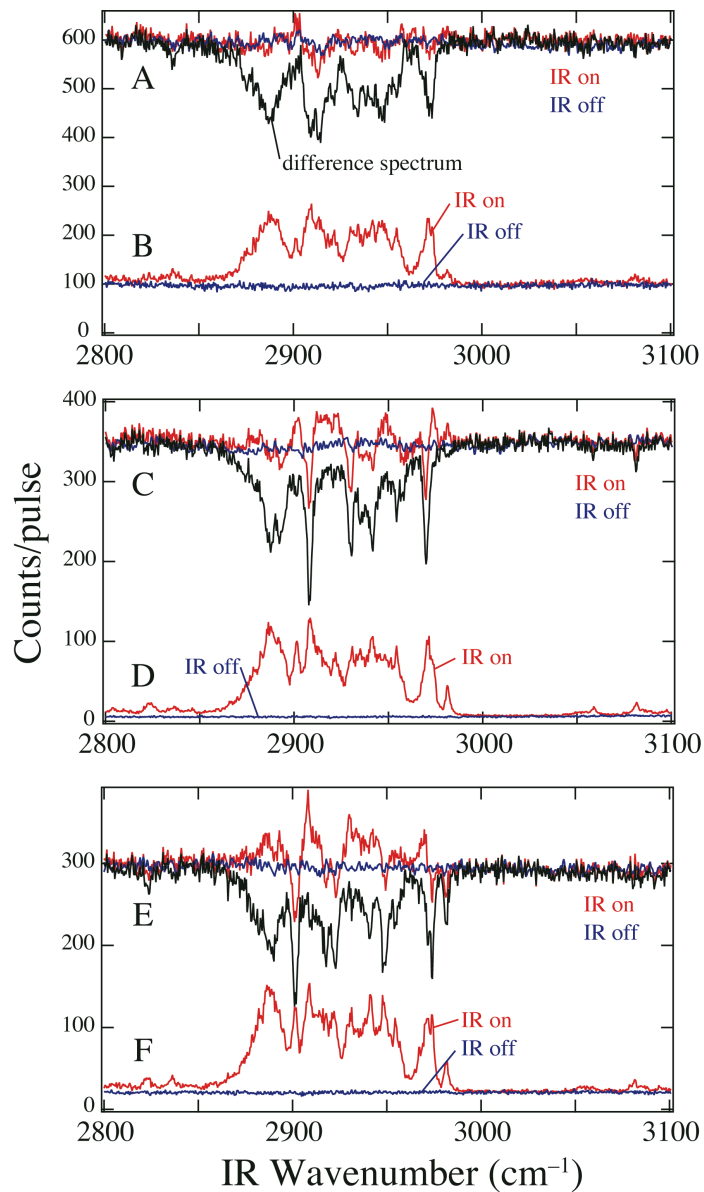
Only one isomer for Na⁺•B15C5



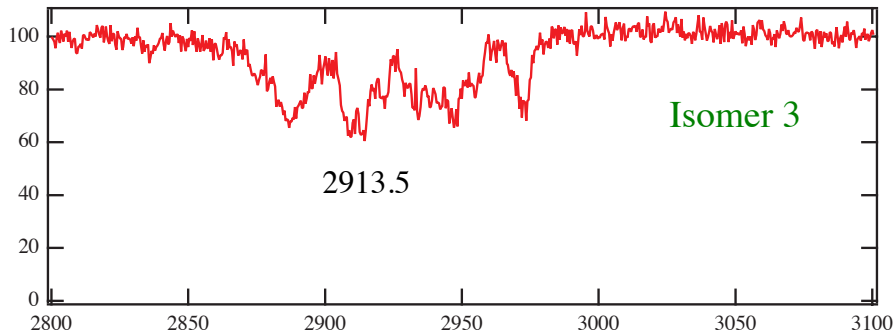
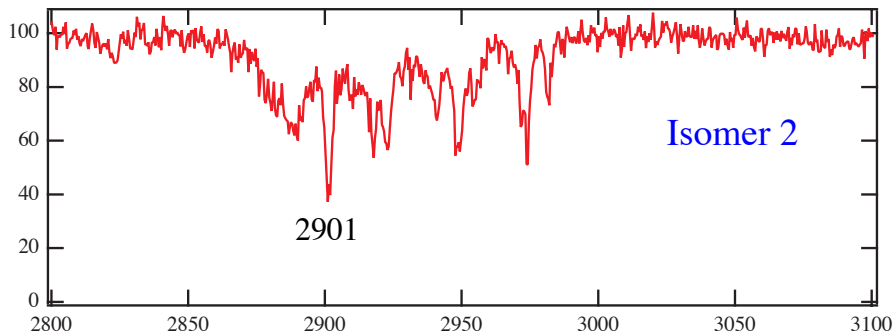
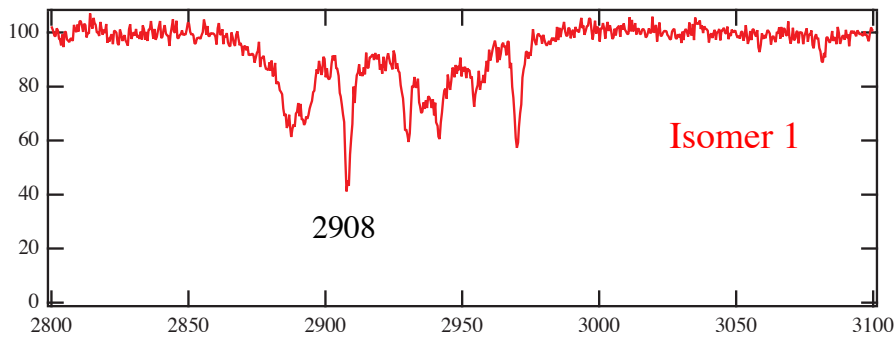
IR Wavenumber (cm⁻¹)



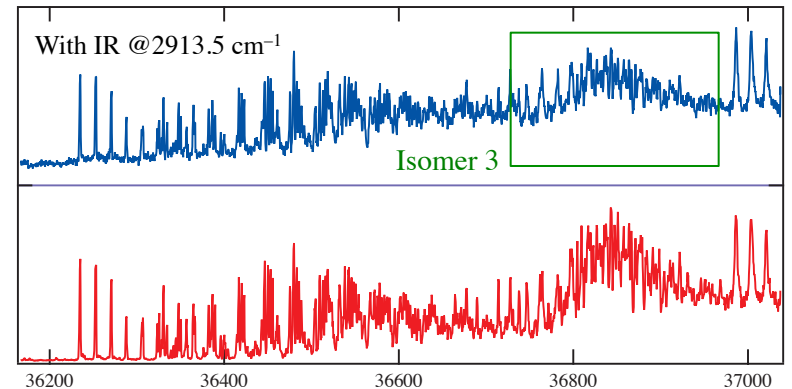
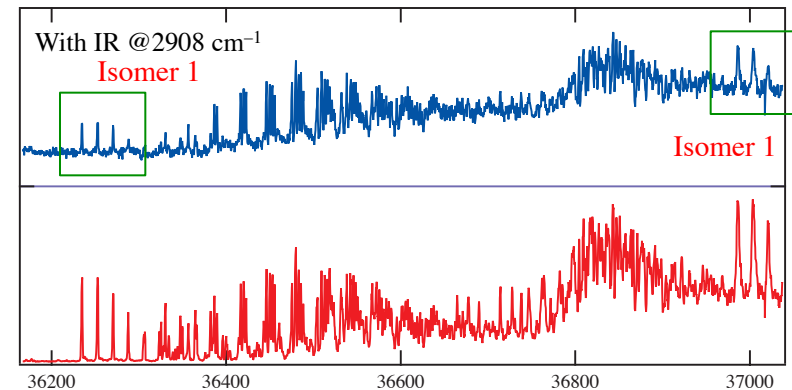
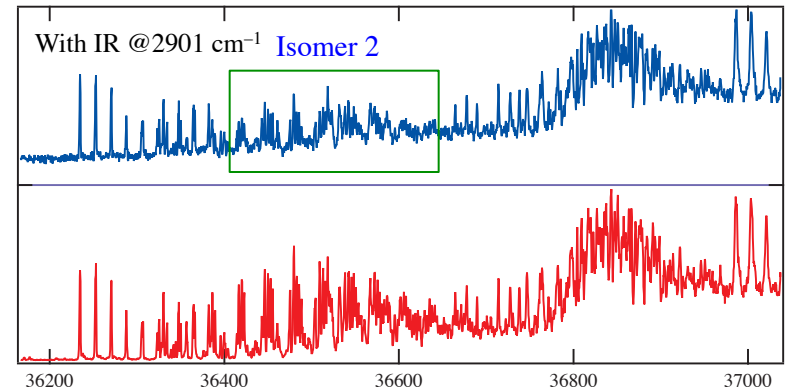
Rb⁺•B15C5 IR-UV



Rb⁺•B15C5 IR-UV



IR Wavenumber (cm⁻¹)

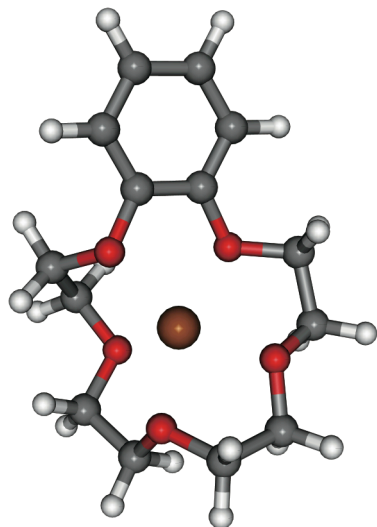


UV Wavenumber (cm⁻¹)

K⁺, Rb⁺, Cs⁺
3種類の異性体が存在

Structure of $M^+ \cdot B15C5$

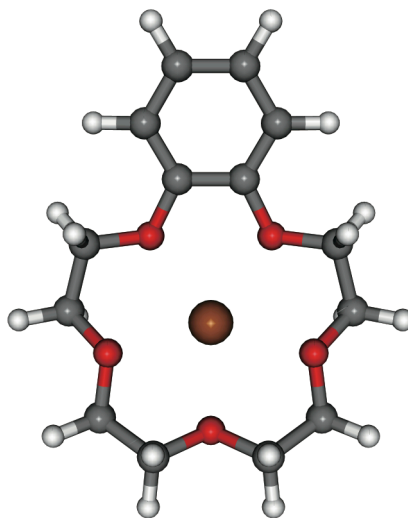
within $\Delta E < 1$ kJ/mol



$\Delta E = 0$

Li-I

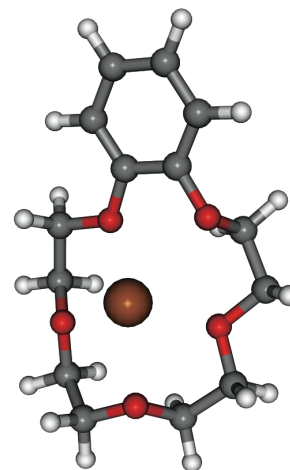
リングを折りたたんで
内包



$\Delta E = 0$

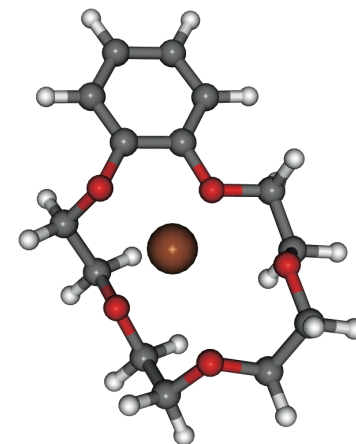
Na-I

リングを最大限開いている



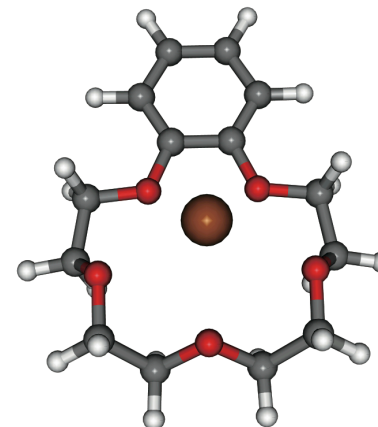
$\Delta E = 0$

K-I



$\Delta E = 0.12$ kJ/mol

K-II



$\Delta E = 0.94$ kJ/mol

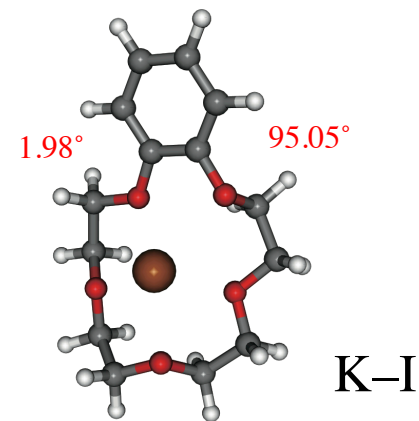
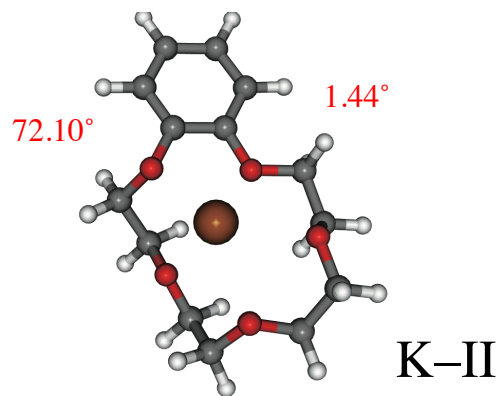
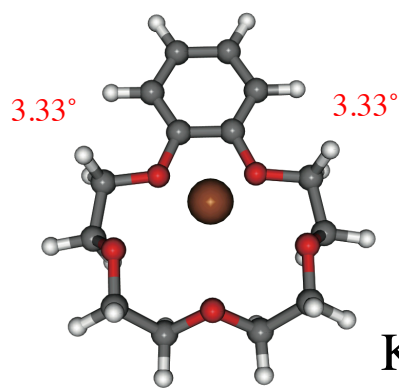
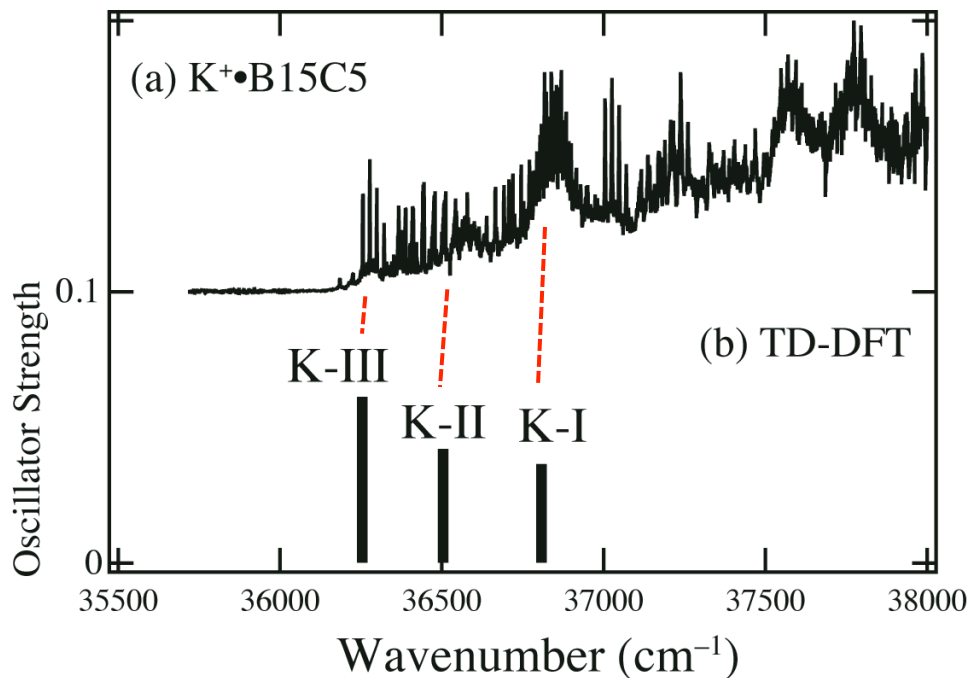
K-III

リングの縮み方の異なる3種類の
異性体が低いエネルギーに存在

UVスペクトルからの予想と一致している

GAUSSIAN09 M05-2X/6-31+G(d)

Structure of $K^+ \cdot B15C5$

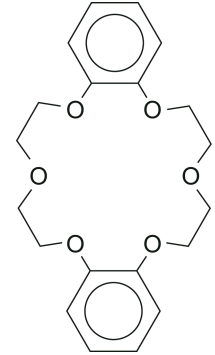


折りたたみが大きいものほどブルーシフトし、バンドが密集している

Summary

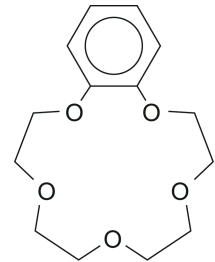
■ $M^+ \cdot \text{DB18C6}$

- Li^+ , Na^+ はエーテル環を縮めて包接
- K^+ はopen構造の空孔にぴったり収まっている
- Rb^+ , Cs^+ はopen構造の上に乗った形をとる



■ $M^+ \cdot \text{B15C5}$

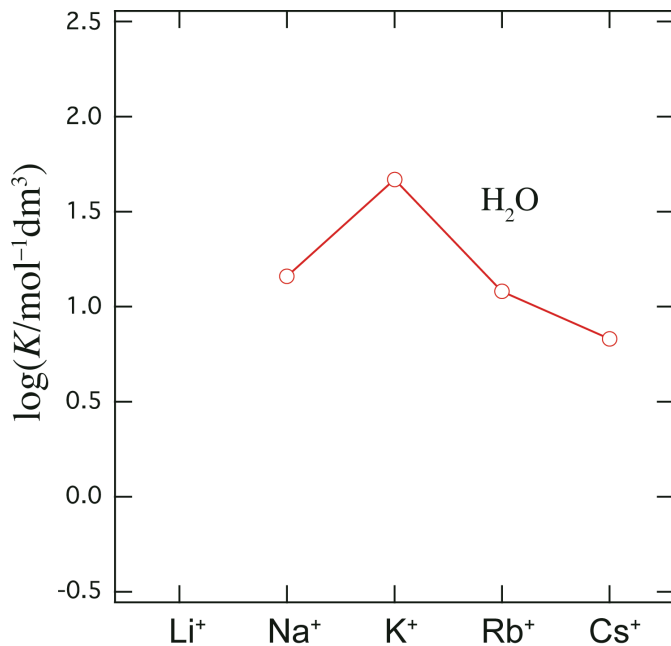
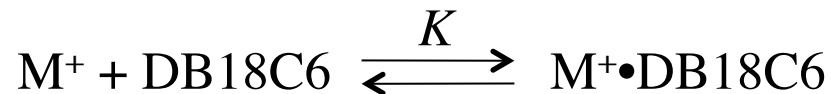
- Li^+ はエーテル環を縮めて包接
- Na^+ はopen構造の空孔にぴったり収まっている
- K^+ , Rb^+ , Cs^+ はopen構造の上に乗った形と環を縮めた3種類の包接構造



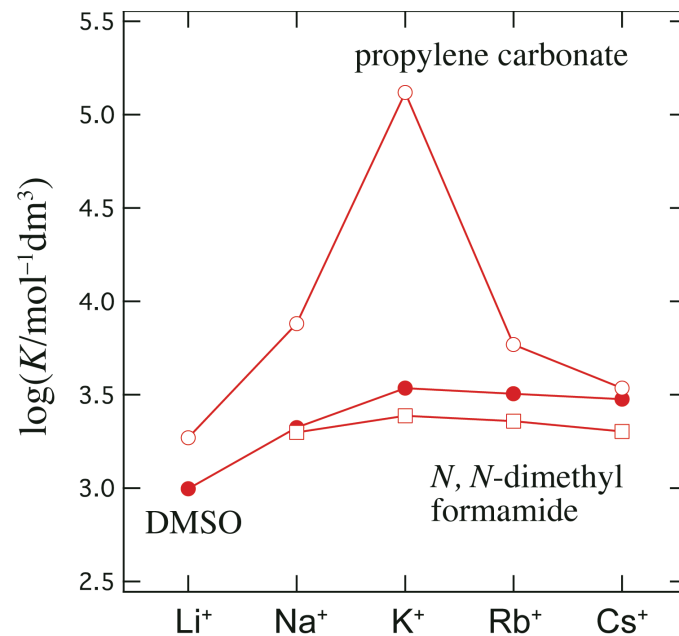
クラウンエーテルの選択性の一端を表している

Future Perspectives

超分子化学の分子論的理解は、まだまだこれからである



Shchori et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 2381.



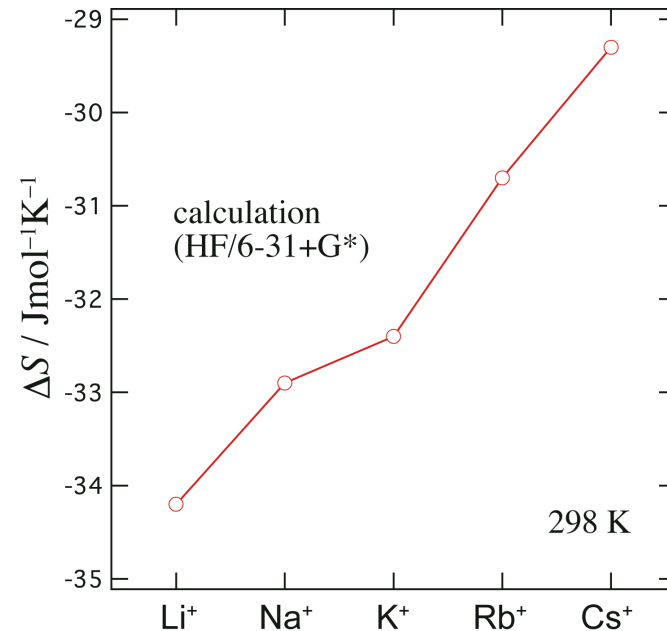
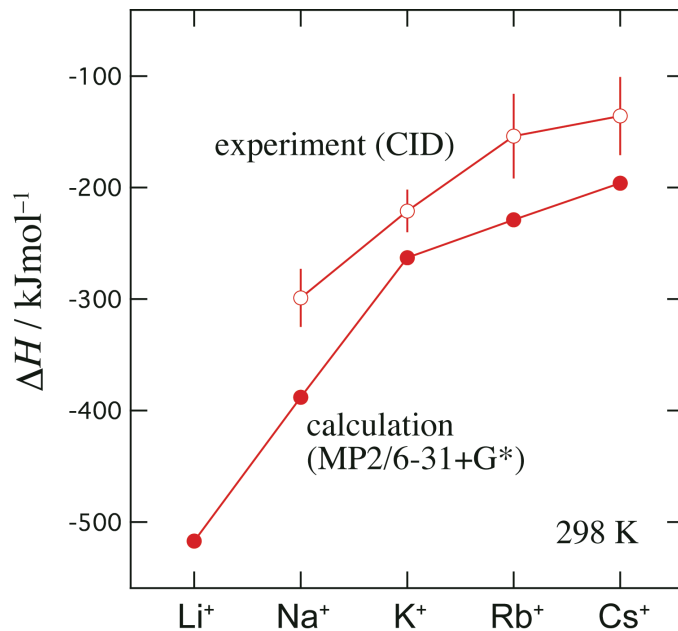
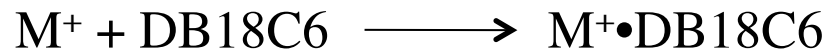
Matsuura et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, 49, 1246.

溶媒により平衡定数の傾向が大きく変化する

K^+ の特異性は溶媒構造に由来？

Future Perspectives

超分子化学の分子論的理解は、まだまだこれからである

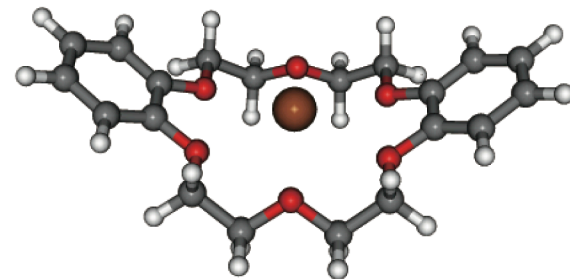
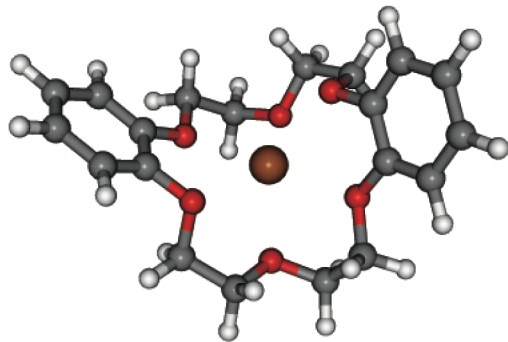
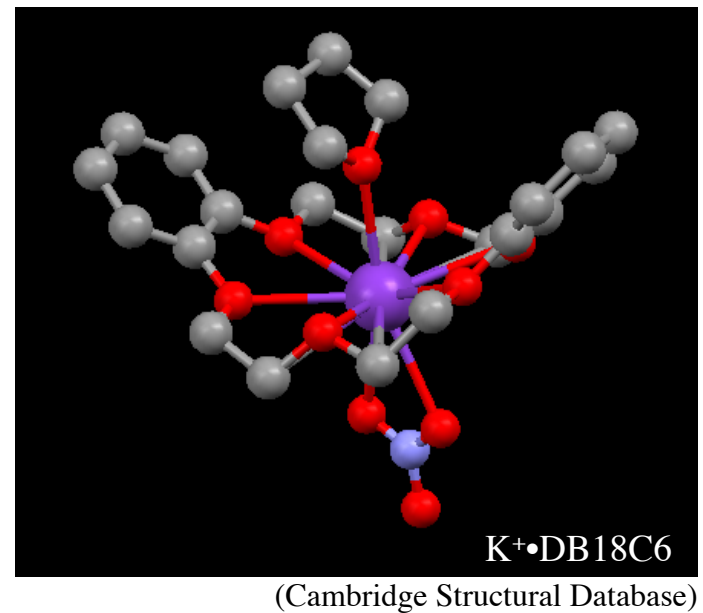
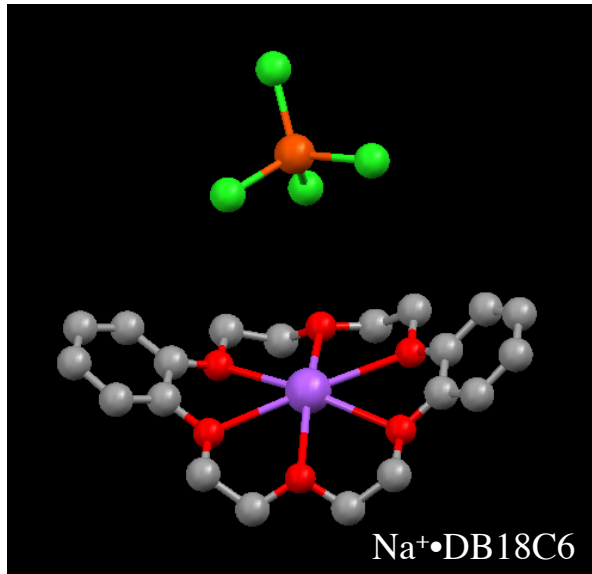


Anderson et al., *Int. J. Mass. Spectrom.*, **2003**, 227, 63.

ΔH も ΔS も K^+ に特異性は見られない

K^+ の特異性は溶媒構造に由来？

Future Perspectives



結晶中では、アニオンや結晶溶媒分子も金属カチオンに配位している
Na⁺·DB18C6は気相と異なり open構造をとっている

溶媒の存在が包接構造をコントロールしている？

Future Perspectives

超分子化学の分子論的理解は、まだまだこれからである

ホストとゲストの大きさが同じくらいであるため。。。



化学者の思い込み (!) をきちんと検証する必要あり

エレクトロスプレー，極低温気相分光

溶媒効果，構造の特異性，エントロピー