

金薄膜上に化学吸着させたクラウンエーテル金属イオン錯体の赤外分光

(広大院・理¹, 分子研²) ○水内 喬裕¹, 池田 俊明¹, 灰野 岳晴¹, Guo Hao²,
木村 哲就², 古谷 祐詞², 江幡 孝之¹, 井口 佳哉¹

【序】クラウンエーテルは水溶液中においてイオンを選択的に包接し、相関移動触媒として用いられる機能性分子である。特にエーテル環のサイズに応じて特定のイオンを選択的に包接することが知られている。本研究では溶液中でのイオン包接錯体の構造を赤外分光で決定し、イオン選択性を分光学的に明らかにすることを目的とした。この実験を通常の混合溶液で直接赤外吸収により行くと、周囲の溶媒の強い吸収によってイオン包接錯体の吸収を観測することが困難である。また、一般にクラウンエーテルは有機溶媒に、一方、金属イオンは水に易溶であり、共通の溶媒を使用することが難しい。これらの困難を克服するために本実験では、まずクラウンエーテルを金薄膜上に化学吸着させ、そこに金属イオンを含む溶液を添加してイオン包接錯体を固定し、この錯体の赤外スペクトルを全反射型赤外分光(ATR法)により測定することにした。この方法の利点はクラウンエーテルを金薄膜上に化学吸着により固定しているため、クラウンエーテルが金薄膜上から外れることなく金属イオンの注入・洗浄を繰り返しながら、赤外スペクトルを定量的に測定することが可能なことである。これに加え、金薄膜による吸収増強効果によって金薄膜上のクラウンエーテル-イオン包接錯体の赤外スペクトルを効率よく測定することができる利点を持つ。

【実験】今回実験に用いたクラウンエーテル化合物図1に示す。

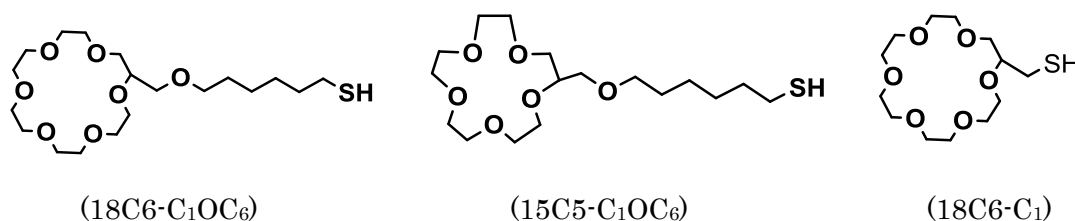


図1 測定に用いたクラウンエーテル化合物

図2に金薄膜の化学修飾のプロセスを示す。まず、真空蒸着装置を用いてシリコン基板上に7~10 nmの金薄膜を形成し、クラウンエーテル化合物(図1)を添加して金薄膜上に化学吸着させた。これに金属塩溶液を添加することでクラウンエーテルに金属イオンを包接させた。シリコン基板側から赤外光を導入し、ATR法で金薄膜上のイオン包接錯体の赤外スペクトルを得た。クラウンエーテルが金属イオンを包接する前をバックグラウンドとし、金属イオンを包接した後の差スペクトルを測定した。

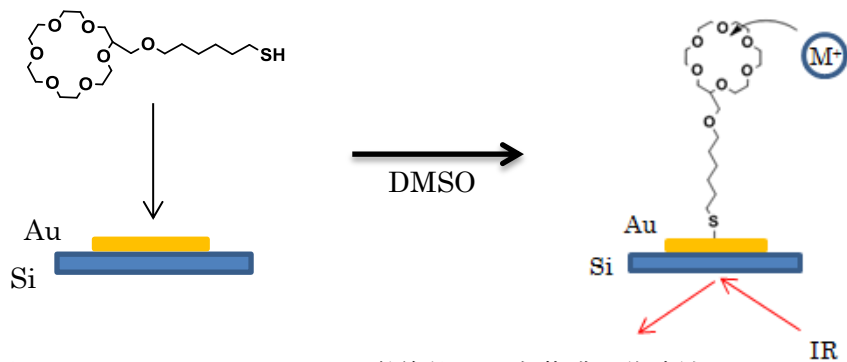


図2 クラウンエーテルで化学修飾した金薄膜の作成法

【結果・考察】

図3に $M^+ \cdot 18C6-C_1OC_6$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$)の金属イオン濃度 100mM における測定結果を示す。この測定ではアルカリ金属の塩化物の水溶液を用いた。これらのスペクトルは、金属イオン包接前後での差スペクトルである。吸光度の変化はわずか0.001程度であるが、非常に高いS/N比で差が観測されているのがわかる。Li⁺のスペクトル(青)は他のアルカリ金属イオンのものより、強度変化が弱く18C6には包接されていないことが分かる。一方K⁺, Rb⁺, Cs⁺のスペクトルには18C6のC-O伸縮振動に帰属される1100 cm⁻¹付近に微分形のスペクトル変化が見られ、この結果によりイオンが18C6に包接されていることが分かる。またスペクトル変化が似ており、どの包接錯体も類似した構造をもつと考えられる。

図4に赤外差スペクトルの強度をイオン濃度に対してプロットした。Hillの式を用いて18C6-C₁OC₆-金属イオン包接錯体生成の平衡定数(K_d)を得た。 K_d 値はK⁺が最も小さく、18C6-C₁OC₆のK⁺イオン包接の選択性が確認できた。同様の解析を15C5-C₁OC₆と18C6-C₁にも行い、アルキル鎖依存やクラウン環の大きさに対するイオン選択性についても議論する。

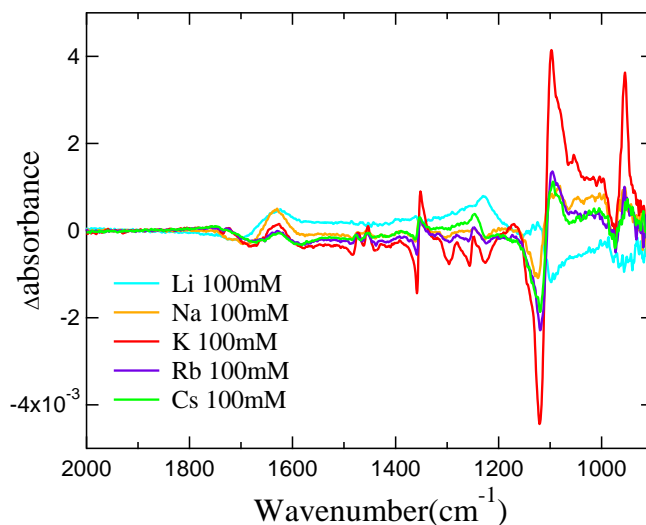


図3 $M^+ \cdot 18C6-C_1OC_6$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$)
18C6-C₁OC₆

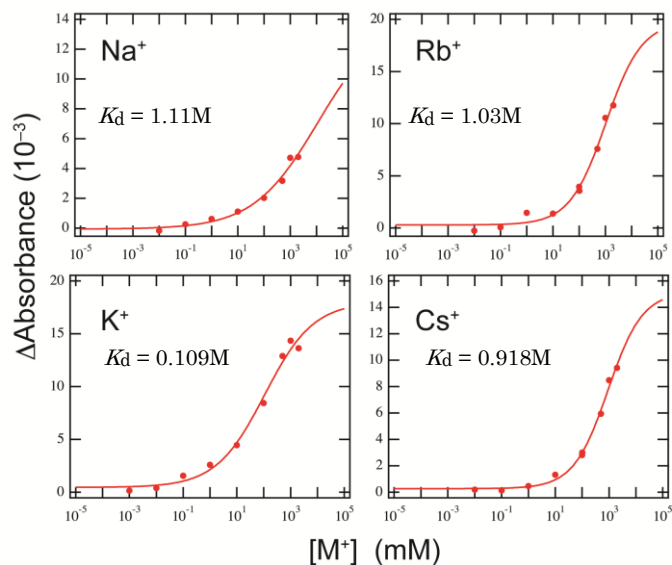


図4 18C6-C₁OC₆-金属イオン錯体の赤外強度のイオン濃度依存性