

## 4P013

### イオン包接錯体の研究を目的とした極低温レーザー分光装置の開発

(広島大院理) ○曾我和毅, 江幡孝之, 井口佳哉

### A study on laser spectroscopy of cold encapsulated ion complexes

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.) ○Kazuki Soga, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi

#### 【序】

包接錯体とはホスト分子内部の空間 (cavity) にゲスト分子が包接された構造を持つ複合分子であり、その代表例としてクラウンエーテル-金属カチオン錯体 (図 1) が挙げられる。包接錯体に関する研究はペダーセンによるクラウンエーテルの発見以来盛んにおこなわれ、我々の研究グループでも種々のレーザー分光法を用いた包接錯体の研究が進められてきた。包接錯体はファンデルワールス力、水素結合等比較的弱い結合で形成されており、分子種により特異な機能を発現する。クラウンエーテルの場合、cavity のサイズに応じて選択的に金属カチオンを包接することが広く知られている。

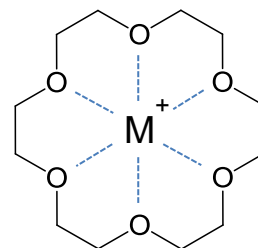


図 1.

クラウンエーテル-金属カチオン錯体

現在我々は、ホスト分子がゲスト分子としてイオンを包接したイオン包接錯体に着目し、レーザー分光装置の開発をおこなっている。製作中の装置はエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法を用いた飛行時間型質量分析計 (ESI-TOF MS) を基としており、極低温に冷却されたイオン包接錯体の紫外スペクトルや赤外スペクトルを観測することを目的としている。この装置開発の進捗状況について報告する。

#### 【実験】

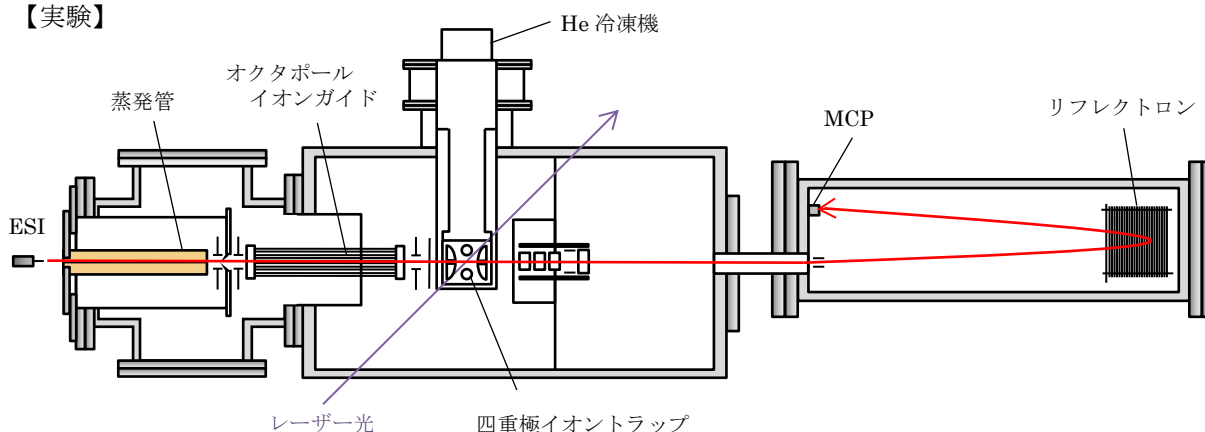


図 2. 装置概略図

図 2 に装置概略図を示す。この装置はイオン生成部、イオンガイド部、イオントラップ部、質量分析部の 4 つの真空槽に分けられており、それぞれスクロールポンプ、ターボ分子ポンプ、油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプで真空排気されている。まず大気中で ESI 法によって試料であるイオン包接錯体を含む帯電液滴をチャンバーオリフィスに噴霧する。液滴は、ヒーターによって温められた長さ 20cm 程

の蒸発管を通過し溶媒の蒸発を経て、真空中にイオン包接錯体が生成される。その後包接錯体はオクタポールイオンガイドを通過し He 冷凍機と接続された四重極イオントラップに導入される。イオントラップ内では、四重極電場によって一定空間に捕捉された包接錯体に紫外レーザー光が照射される。その後包接錯体は飛行時間型の質量分析部へ送られる。He 冷凍機によって包接錯体は 4K 程度まで冷却することができ、極低温下での測定が可能である。本装置で得られる分光データは紫外光解離スペクトルである。包接錯体のように比較的弱い結合で構成される複合分子は紫外光を吸収すると分子間の結合が切れ、解離が起こることが知られているが、これを利用して間接的な紫外吸収スペクトルを得ることができる。波長可変の紫外レーザー光を照射しながら質量分析をおこなうと、イオントラップ内では包接錯体の紫外吸収に応じて解離が起こるため、検出される包接錯体の収量に減損が生ずる。すなわち dip の形で紫外光解離スペクトルが得られる (図 3)。得られた包接錯体のスペクトルと量子化学計算との比較によって、その幾何構造を決定することができ、ホスト-ゲスト相互作用の理解や機能性分子の設計に利用することができる。

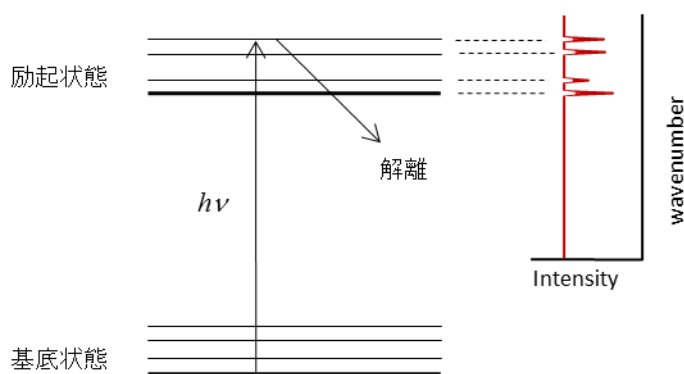


図 3. 紫外光解離スペクトル測定原理

#### 【進捗状況】

図 4 に本装置によって得られた質量スペクトルを示す。試料にはメチレンブルーイオンを用いている。ESI 法によって得られた試料イオンを真空チャンバーに導入し、オクタポール、イオントラップによるイオンコントロールを経て、検出器である MCP までイオンを飛行させることに成功した。また良好な S/N 比で質量スペクトルのシグナルを得ることができた。今後は装置内の条件調整により質量スペクトルのシグナル強度の向上に取り組み、その後イオントラップ内に紫外レーザー光を導入して、極低温下での紫外光解離スペクトルを得る予定である。

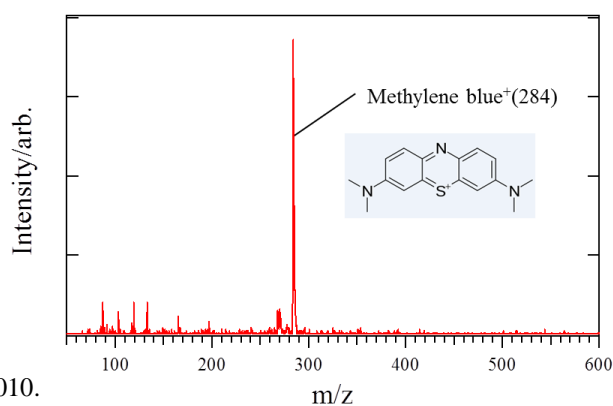


図 4. 質量スペクトル

#### 【参考文献】

- [1] Hiraoka, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. vol.58, 139, 2010.
- [2] Choi *et al.*, J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 29, 2009
- [3] Svendsen *et al.* Rev. Sci. Instrum. 81, 073107, 2010