

3P030

極低温イオントラップー飛行時間型質量分析計を用いた、イオン錯体の極低温紫外スペクトルの観測

(広大院理) 井口佳哉, 曾我和毅, 平井健太, 江幡孝之

【序】我々はこの数年来、ローザンヌ連邦工科大学の Rizzo 教授との共同研究により、金属イオン-クラウンエーテル錯体の極低温紫外光解離分光、赤外-紫外二重共鳴分光を行い、決定したコンフォマーの数や構造から、クラウンエーテルの金属イオン選択性の分子論的理解に向けた研究を行ってきた (Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256; Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 1815)。またそれと並行して、広島大学にて、極低温 Paul 型イオントラップを用いた、極低温紫外光解離分光のための装置を開発してきた。本研究では、この装置開発の進捗状況について報告し、得られた結果および今後の課題について述べる。

【実験】実験装置は、エレクトロスプレーイオン源 (ESI), 溶媒蒸発管, オクタポールイオンガイド (OPIG), 極低温 Paul 型イオントラップ, 飛行時間型質量分析計 (TOF) よりなる。ESI, 蒸発管で生成したイオン錯体を OPIG によりイオントラップに導入する。イオントラップは 7 K 程度まで冷却されており、ここに He バッファガスを導入する。He ガスはイオン

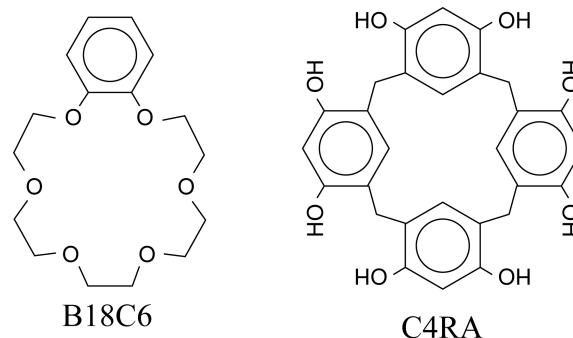


図 1 B18C6 と C4RA

トラップとの熱交換により冷却され、さらにイオン錯体はこの低温 He ガスとの衝突により冷却される。ここに紫外レーザーを導入してイオン錯体を電子励起状態へと励起し、数マイクロ秒後に TOF へと加速して、解離生成する娘イオンを検出する。紫外レーザーの波数に対して娘イオンの収量をプロットすることにより、イオン錯体の紫外光解離スペクトルを得た。今回は、benzo-18-crown-6 (B18C6) および calix[4]resorcinarene (C4RA) (図 1) のアルカリ金属イオン包接錯体について紫外光解離スペクトルの測定を行った。

【結果と考察】最初に $K^+ \cdot B18C6$ の紫外光解離スペクトルを測定し、イオントラップ中のイオン錯体の振動温度の見積もりを行った。図 2 に $K^+ \cdot B18C6$ の紫外光解離スペクトルを示す。上段がローザンヌ連邦工科大学の Rizzo 教授のもとで測定したスペクトル (Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 4057), 下段が広島大学において測定したものである。上段のスペクトルには、分子間振動に由来する 25 cm^{-1} の振動数のプログレッションが明瞭に現れている。下段では、回転温度の違いのためにバンド幅が幅広く

なっているものの、このプログレッションは明瞭に分離されて観測されている。図中矢印で示したバンドは、この低振動数振動モードに由来するホットバンドである。この振動数とホットバンドの強度から、広島装置における $K^+ \cdot B18C6$ の振動温度は 35 K と見積もられた。現在は、イオン錯体の更なる低温化をめざして実験条件の最適化を行っている段階である。

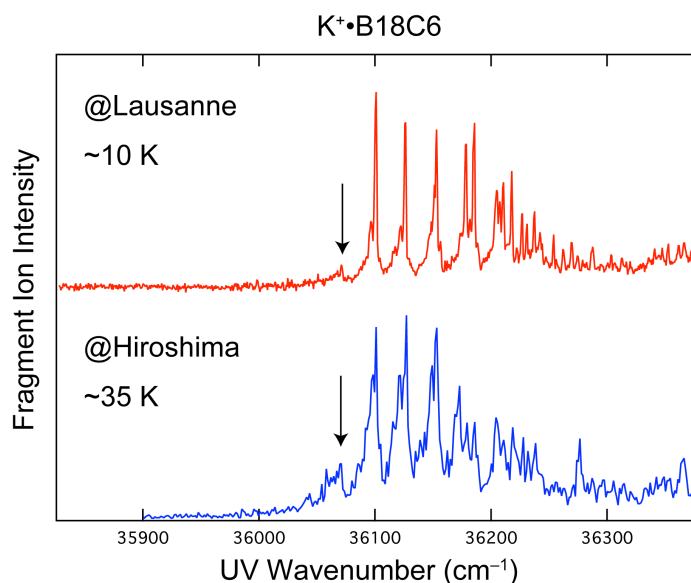


図 2 $K^+ \cdot B18C6$ の紫外光解離スペクトル

$K^+ \cdot B18C6$ の測定により、トラップされたイオンが 30 K 程度まで冷却されていることが確認できたので、次に $C4RA$ 錯体の紫外スペクトルの測定を試みた。図 3 に $K^+ \cdot C4RA$ と $Rb^+ \cdot C4RA$ の紫外光解離スペクトルを示す。 K^+ 、 Rb^+ 錯体とも同じ領域にブロードな吸収を示しており、低波数側に 0-0 バンドと帰属される様な強いバンドは観測されていない。このブロードなバンド形状は低振動数

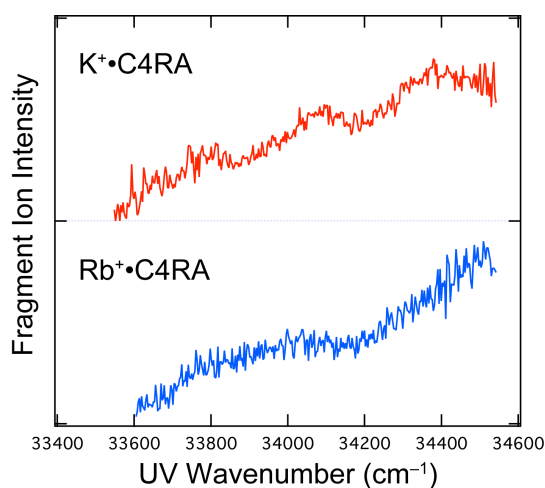


図 3 $K^+ \cdot C4RA$, $Rb^+ \cdot C4RA$ の紫外光解離スペクトル

振動モードの密なプログレッションが重なりあうことによると考えられる。ジメトキシベンゼンのアルカリ金属イオン錯体では、 OCH_3 基の酸素原子とアルカリ金属イオンの間で分子間結合を形成する際、イオンの種類によっては OCH_3 基の炭素原子がベンゼン面から外れ、その S_1-S_0 電子スペクトルには明瞭な 0-0 バンドが観測されず、 OCH_3 基の面外変角振動に対応する長いプログレッションが見られることが知られている (Inokuchi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 4457)。この事から推測すると、これらの $C4RA$ 錯体でも、イオンは OH 基の酸素原子に直接結合し、 OH 基はベンゼン面から外れた配向をとっているものと考えられる。