

極低温気相分光による、ベンゾ-12-クラウン-4 イオン錯体の紫外スペクトルと
UV-UV ホールバーニングスペクトルの観測

(広島大理、広島大院理)○中間真紀、木田基、江幡孝之、井口佳哉

UV and UV-UV hole-burning spectra of benzo-12-crown-4 ion complexes
under cold gas-phase conditions

(Hiroshima Univ.) ○Maki Nakatsuma, Motoki Kida, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi

【序】ホスト-ゲスト化学において代表的なホスト分子であるクラウンエーテル(CE)は、その空孔内に金属イオンを取り込み、イオンサイズを認識する。我々の研究グループでは、溶液中での CE の金属イオン選択性の起源の解明を目指し、極低温気相分光により研究を進めてきた。本研究では、CE のキャビティサイズとイオン包接構造との関係を調べることを目的として、ベンゾ-12-クラウン-4 (B12C4)とアルカリ金属イオンとの間のイオン錯体($M^+ \cdot B12C4$, $M = Li, Na, K, Rb, Cs$)の極低温気相分光を行った。

【実験】紫外光解離(UVPD)分光の実験の詳細は以前の論文に記した。^[1]まず始めに、エレクトロスプレーイオン化法により $M^+ \cdot B12C4$ を真空中に生成させた。生成したイオンをオクタポールイオンガイドにおいて100 ミリ秒間蓄積した後、極低温イオントラップへと導入して、10 Kまで冷却した。冷却されたイオンに紫外レーザー光を照射し、生成した娘イオンの収量を飛行時間型質量分析計によりモニターすることにより、UVPD スペクトルを得た。また、コンフォーマーの数を決定するため、UV-UV ホールバーニング(UV-UV HB)を行った。UV-UV HB では、ポンプ光とプローブ光の2つの紫外レーザーを使用した。UVPD スペクトルの中で大きな強度を示す 0-0 バンドの位置にプローブ光を固定し、ポンプ光を波長掃引することで、UV-UV HB スペクトルを得た。^[2]

【結果と考察】図1に 36300 - 37600 cm^{-1} の領域の UVPD スペクトルを示す。いずれのスペクトルにも、非常にシャープなバンドが見られた。 $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ のスペクトルにおいて、それぞれ 36673, 36617, 36543, 36510, 36472 cm^{-1} に強い 0-0 バンドが現れた。0-0 バンドが強いことは、 S_1-S_0 遷移に伴う構造変化があまりないことを示している。また、図の点線で示されるように、0-0 バンドから ~ 487 cm^{-1} 、 ~ 729 cm^{-1} 、 ~ 953 cm^{-1} 高波数側にも振電

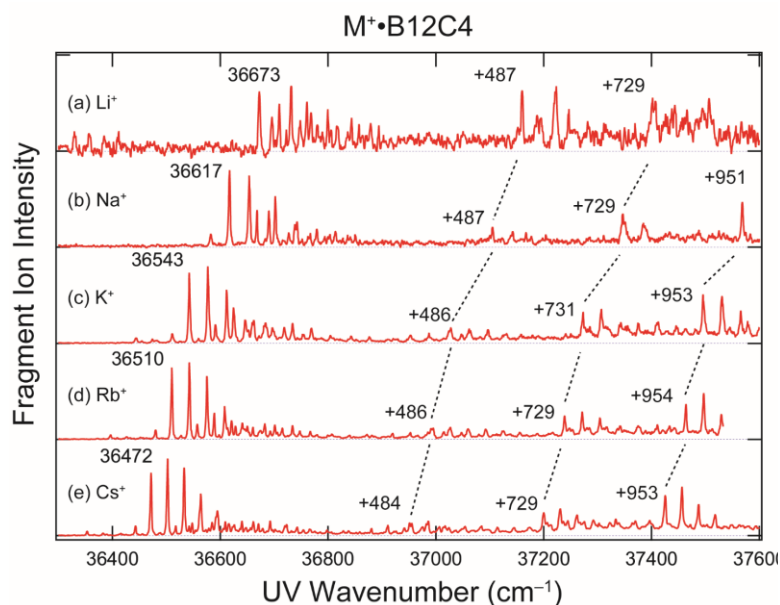


図1 $M^+ \cdot B12C4$ の UVPD スペクトル

バンドが現れている。これはベンゼン環の振動に帰属される。

図2に $M^+ \cdot B12C_4$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) の UVPD スペクトル(黒)と UV-UV HB スペクトル(赤)を示す。UVPD スペクトルに観測された全ての振電バンドが UV-UV HB スペクトルに現れていることから、これらの振電バンドは一つのコンフォマーに帰属できる。 $Li^+ \cdot B12C_4$ については、娘イオンの弱い強度のため、UV-UV HB の測定が行うことができなかったが、振電構造の比較により2種類のコンフォマーが存在していることが分かった。それぞれのイオン錯体は類似した振電構造を持つことから、実験的に $M^+ \cdot B12C_4$ はいずれも類似した包接構造を持つと考えられる。

図3では、TD-DFT により求めた電子遷移と実測のスペクトルとの比較を行った。最安定構造の遷移を赤線で、次に安定な構造の遷移を青線で示す。 $Na^+ \cdot B12C_4$ から $Cs^+ \cdot B12C_4$ では、赤線が青線よりも、実測の 0-0 バンドに近いことから、実験で見られたコンフォマーは最安定構造をとっていると帰属できる。これらの最安定構造はそのキャビティのコンフォメーションが非常に似かよっており、これは実験で予想された結果と一致する。 $Li^+ \cdot B12C_4$ では、最安定構造(Li-I)の遷移エネルギーは 0-0 バンドとよく一致している。しかし、2番目に安定な構造(Li-II)の遷移エネルギーも最安定構造に近接している。よって、UVPD スペクトルで観測された2つのコンフォマーは、この1番目と2番目に安定な構造に帰属することができる。

【参考文献】

- [1] Inokuchi et al. , *J. Phys. Chem. A* , 2015 , 119, 8512-8518.
 [2] Inokuchi et al. , *J. Phys. Chem. A* , in press. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b06626

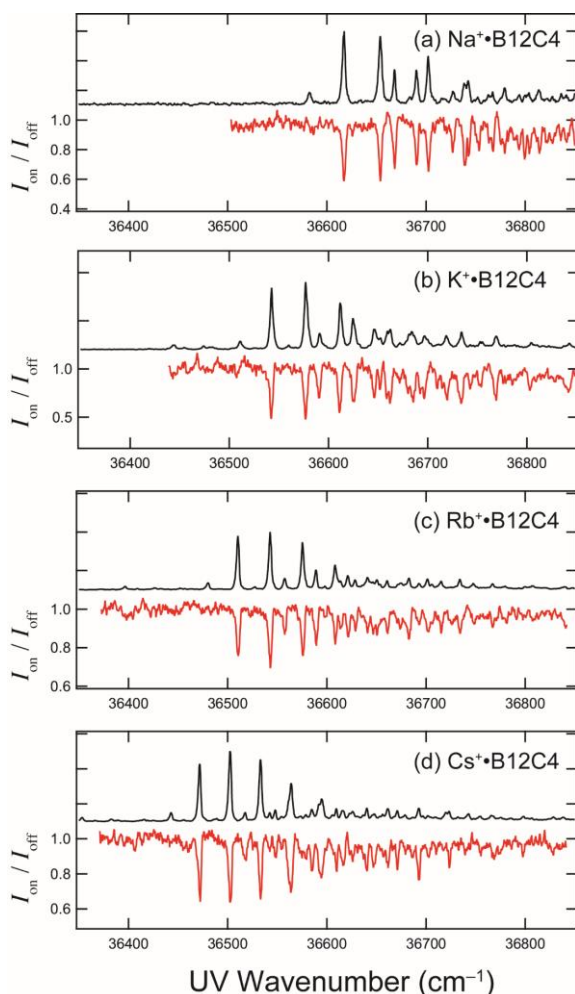


図2 $M^+ \cdot B12C_4$ の UVPD スペクトルと UV-UV HB スペクトル

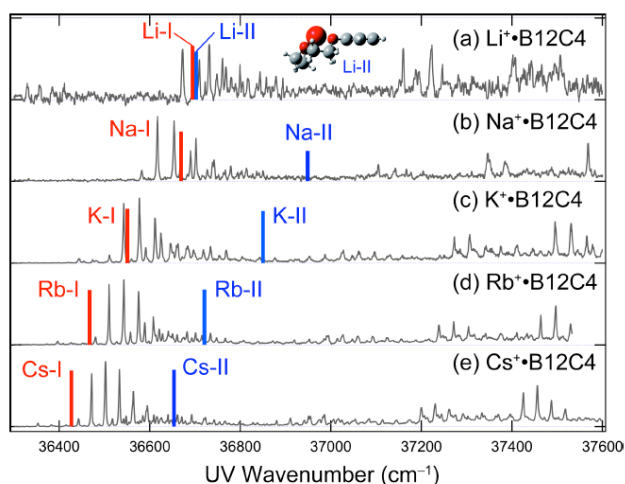


図3 $M^+ \cdot B12C_4$ の UVPD スペクトルと TD-DFT 計算値の比較