

3P002

極低温気相レーザー分光によるジベンゾ-15-クラウン-5 イオン錯体の構造と分子間相互作用の研究

(広大院理) ○木田基, 江幡孝之, 井口佳哉

The structure and Interaction of Dibenzo-15-Crown-5 Complexes under Cold Gas-Phase condition

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

【序】クラウンエーテル(CE)は溶液中において、金属イオンを選択的に取り込むホスト分子であることが知られており、この選択性の解明には CE-金属イオン包接錯体の構造を知ることが重要である。我々の研究グループでは、金属イオン包接錯体を気相中に取り出して極低温まで冷却し、紫外スペクトルを測定する方法で構造解析を行っており、これまでも CE-金属イオン包接錯体の構造に関する研究を数多く行ってきた。そこで本研究では、ジベンゾ-15-クラウン-5 とアルカリ金属イオンとの包接錯体($M^+ \cdot DB15C5$, $M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$)を対象とし、その幾何構造や電子状態を調べた。

【実験】図 1 に本実験装置の概略図を示す。まずエレクトロスプレーイオン化(ESI)法により、気相中に $M^+ \cdot DB15C5$ を生成させ、オクタポールイオンガイド(OPIG1)により 100 ミリ秒間イオンを蓄積する。その後、パルス的に取り出されたイオンはイオントラップへと導入される。イオントラップはヘリウム冷凍機により $\sim 4\text{ K}$ まで冷却され、その中にはヘリウムガスが導入されている。

トラップされたイオンは、このヘリウムガスとの衝突により冷却される。冷却されたイオンに紫外レーザー光を照射し、直後にイオントラップより取り出して、その先の飛行時間型質量分析計により質量選別する。解離生成する娘イオンの収量を紫外レーザー光の波数に対してプロットすることにより、イオン包接錯体の紫外光解離(UVPD)スペクトルを観測することができる。また、 $M^+ \cdot DB15C5$ のコンフォーマーの数を決定するために UV-UV ホールバーニング(UV-UV HB)スペクトルの測定を行った。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、ポンプ光はプローブ光よりも $5 \sim 50 \mu\text{s}$ ほど前にイオントラップに照射した。UVPD スペクトルにおいて強度の大きかった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スペクトルを得た。

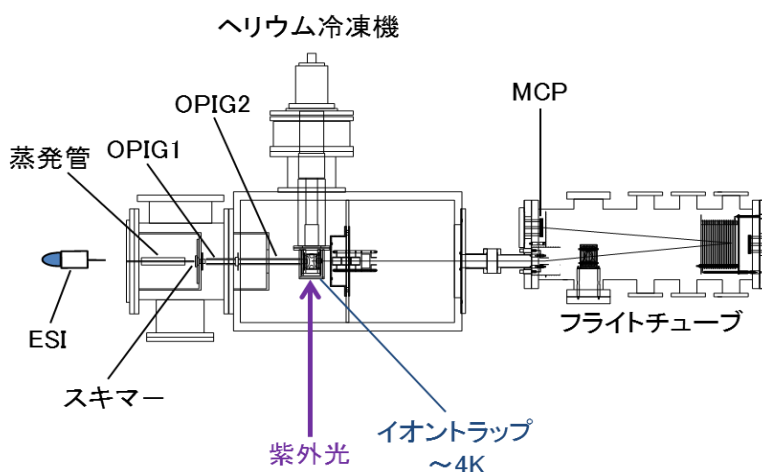


図 1 実験装置の概略図

【結果】 図 2 に $M^+ \cdot DB15C5$ の UVPD スペクトルを示す。 K^+ , Rb^+ , Cs^+ 錯体はいずれも似た振電構造を示しており、その包接構造は類似していると考えられる。 $K^+ \cdot DB15C5$ のスペクトルにおいて、 $36600\text{-}36830\text{ cm}^{-1}$ の領域に $\sim 22\text{ cm}^{-1}$ 間隔の弱い振動プログレッション、さらに 36839 cm^{-1} の非常に強いバンドとそれに伴う $\sim 26\text{ cm}^{-1}$ 間隔のプログレッションが観測されている。プログレッションの間隔や強度のパターンから、この 2 つの領域は異なるコンフォーマーであるか、異なる電子状態であると帰属される。

次に、図 3 に $K^+ \cdot DB15C5$ の UV-UV HB スペクトルを示す。黒が UVPD スペクトル、赤が UV-UV HB スペクトルを示しており、UV-UV HB スペクトルは図中の矢印で示した 36839 cm^{-1} にプローブ光を固定し測定を行った。UVPD スペクトルにより観測された全ての振電バンドが UV-UV HB スペクトルにおいても観測されたことから、全てのバンドは 1 つのコンフォーマー由来であることがわかる。以上のことから、UVPD スペクトルにより観測された 2 つのプログレッションはそれぞれ $S_1\text{-}S_0$, $S_2\text{-}S_0$ 遷移であると帰属できる。

さらに、これらのコンフォーマーの構造と電子状態を決定するために量子化学計算を行った。図 4 に $M^+ \cdot DB15C5$ の最安定構造を示す。 K^+ , Rb^+ , Cs^+ 錯体は全て類似したコンフォメーションをとっており、最安定構造と 2 番目に安定な構造のエネルギー差がそれぞれ 4.5, 5.6, 6.1 kJ/mol であった。よって、極低温条件下では最安定構造のみが存在していると考えられる。また図 4 において、TD-DFT により求めた電子遷移のパターンと実測のスペクトルとの比較を行った。図中の I と II はそれぞれ $S_1\text{-}S_0$, $S_2\text{-}S_0$ 遷移を示しており、これらの電子励起は 2 つあるベンゼンのどちらか一方に局在している。つまり、2 つのベンゼンの環境が大きく異なるために、相互作用が発生していないことがわかる。

この結果をふまえて、過去に研究された $M^+ \cdot B15C5$, $M^+ \cdot DB18C6$ との比較を行い、その構造と電子状態の関係について議論する予定である。 [1], [2]

[1] Inokuchi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256

[2] Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **2012** *116*, 4057

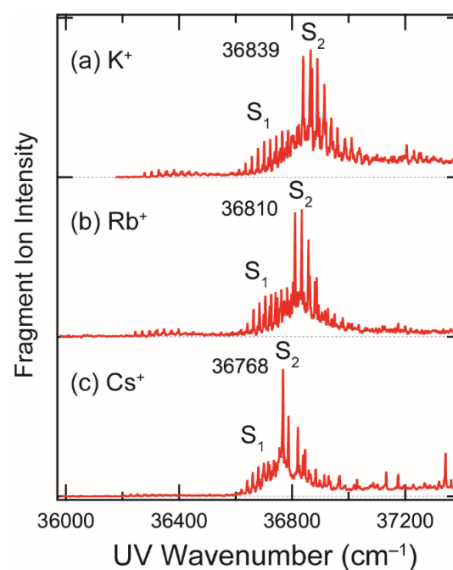


図 2 $M^+ \cdot DB15C5$ の UVPD スペクトル

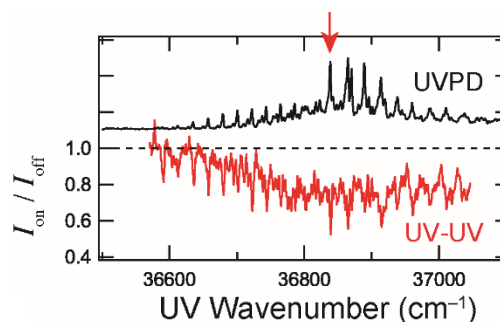


図 3 $K^+ \cdot DB15C5$ の UV-UV HB スペクトル

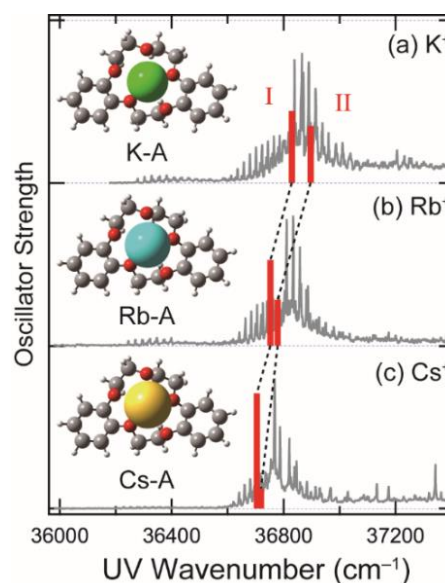


図 4 UVPD スペクトルと TD-DFT との比較