

極低温気相条件下におけるジベンゾクラウンエーテル-金属イオン錯体の構造と電子的相互作用に関する研究

(広大院理) ○木田基, 江幡孝之, 井口佳哉

Structure and Electronic Interaction of Dibenzo-Crown Ether Complexes with Metal Ion under Cold Gas-Phase Condition

○Motoki Kida, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi
Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 We measure UV spectra of dibenzo-15-crown-5, dibenzo-18-crown-6, dibenzo-21-crown-7 and dibenzo-24-crown-8 complexes with potassium ion, $K^+ \cdot DB15C5$, $K^+ \cdot DB18C6$, $K^+ \cdot DB21C7$ and $K^+ \cdot DB24C8$, under cold conditions in the gas phase. The $K^+ \cdot DB24C8$ complex shows very broad absorption even under cold conditions. The geometric and electronic structures are determined with the UV spectra and quantum chemical calculations. The conformation of $K^+ \cdot DB24C8$ is highly folded by the encapsulation of K^+ ion compared to the other complexes; the $K^+ \cdot DB24C8$ complex has the shortest distance (3.9 Å) between the benzene rings, which results in the strongest electronic interaction, even though DB24C8 has the largest cavity among the four crown ethers. This can cause the formation of an intramolecular excimer in the $K^+ \cdot DB24C8$ complex and provide the broad nature of the UV spectrum.

【序】 クラウンエーテルは、そのキャビティ内に種々のゲストを取り込む性質を持ち、ホスト-ゲスト化学の領域で広く使用されている[1]。我々はこの数年来、クラウンエーテルのようなホスト分子のイオン錯体に対して立体構造や電子状態に関する研究を行っており、最終的にゲスト選択性などの特殊な機能の起源を明らかにすることを目標にしている。本研究では、我々が開発した極低温気相分光の装置を用い[2]、図1に示したクラウン環の大きさが異なる4

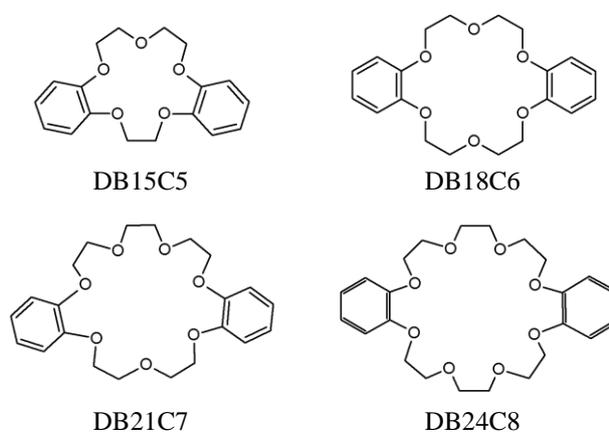


Fig. 1. Four dibenzo-crown ethers

つのジベンゾクラウンエーテル ($DB3nCn$) とカリウムイオンの錯体 ($K^+ \cdot DB3nCn$) の極低温気相紫外スペクトルを観測した。これにより $K^+ \cdot DB3nCn$ の包接構造や電子状態と、 $DB3nCn$ が有する2つのベンゼン環同士の電子的相互作用との関係を議論する。

【方法 (実験・理論)】 $DB3nCn$ と塩化カリウムのメタノール溶液を調製し、エレクトロスプレーイオン化法によりイオン錯体を真空中に生成させ、オクタポールイオンガイドにより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 ~ 4 Kまで冷却されており、ここにイオンを90ミリ秒捕捉し、冷却する。冷却されたイオンに紫外レーザーを照射し、直後にイオントラップより取り出して飛行時間型質量分

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スペクトルを観測した。

【結果・考察】 図2に $K^+ \cdot DB3nCn$ 錯体の極低温紫外スペクトルを示す[3]。いずれのスペクトルについても多数のシャープな振電バンドが観測されたが、 $K^+ \cdot DB24C8$ のみ広い領域にわたってブロードな吸収が存在していることがわかる。また、図3に量子化学計算で得られたそれぞれの錯体の最安定構造を示し、その電子遷移エネルギーを図2のスペクトル中に青線で示す。なお、2本の線はそれぞれ $DB3nCn$ の2つの発色団に由来する S_1-S_0 , S_2-S_0 遷移に相当する。計算による電子遷移エネルギーはいずれの錯体についても実測のスペクトルをよく再現しており、極低温条件下においてはこれらの構造が主として存在していることが明らかとなった。

さらに我々は、 $K^+ \cdot DB3nCn$ の包接構造と $DB3nCn$ の2つのベンゼン環同士の電子的相互作用との関係について調べた。図3に示すように、それぞれの錯体は $DB3nCn$ がカリウムを挟み込むような包接構造をとっていることがわかるが、 $K^+ \cdot DB24C8$ は他の3つの錯体に比べて2つのベンゼン環の距離が非常に近く(3.9 Å)、ほぼ平行に重なっている。これにより、 $DB24C8$ はそのキャビティサイズが4つの中で最も大きいにもかかわらず、2つのベンゼン環同士の相互作用が非常に大きいことが明らかとなった。以上の結果から、 $K^+ \cdot DB24C8$ は分子内でエキシマーを形成し、それがスペクトルをブロードにしている1つの原因となっていると考えられる。

【参考文献】

- [1] Pedersen, *Science*, **241**, 536 (1988).
 [2] Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **119**, 8512 (2015).
 [3] Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **121**, 954 (2017).

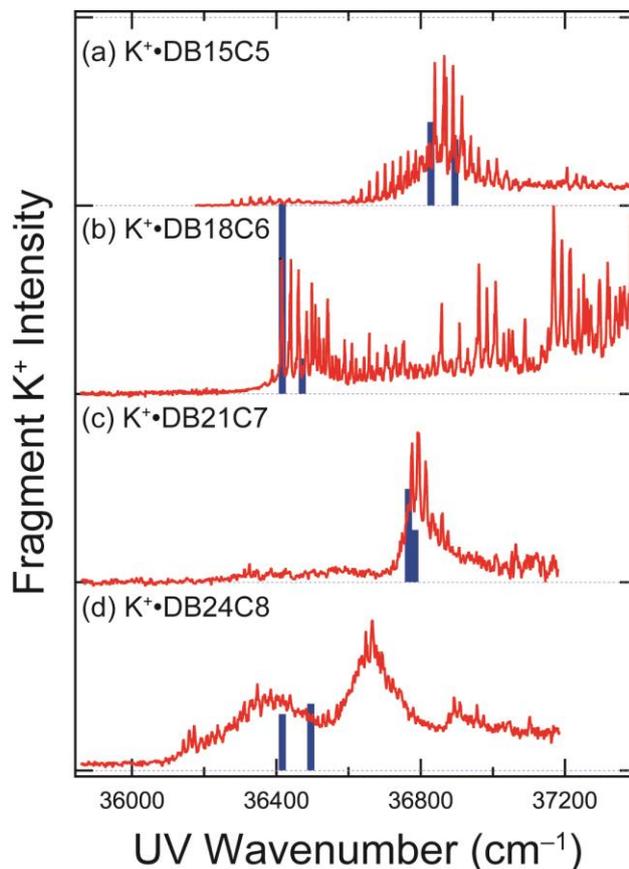


Fig. 2. UV spectra (red curves) and oscillator strengths (blue bars) of the $K^+ \cdot DB3nCn$ complexes.

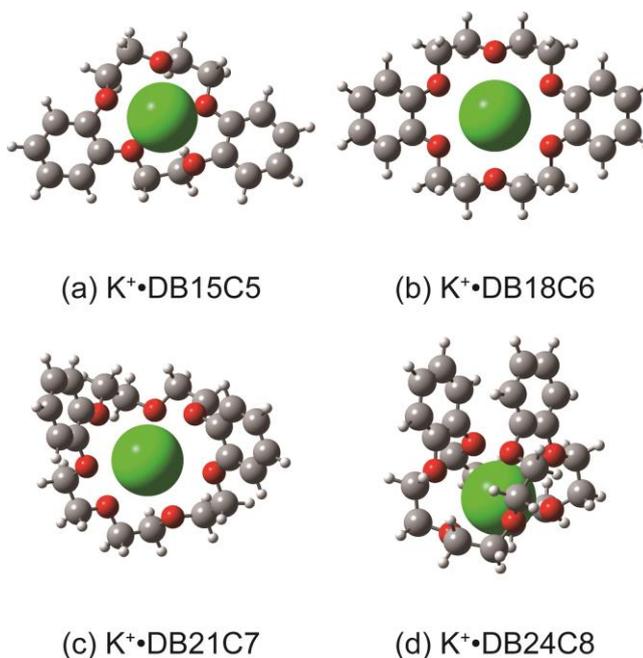


Fig. 3. The most stable structures of the $K^+ \cdot DB3nCn$ complexes obtained with the geometry optimizations.