

極低温気相紫外分光による，カリックス[4]アレーン-アルカリ金属イオン錯体の電子状態と配座異性体の研究

広島大院理

○井口佳哉，平井健太，江幡孝之

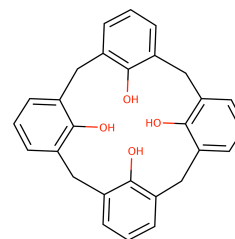
Electronic Structure and Conformation of Calix[4]arene Complexes with Alkali Metal Ions Investigated by Cold UV Spectroscopy in the Gas Phase

○Yoshiya Inokuchi, Kenta Hirai, Takayuki Ebata

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 Ultraviolet photodissociation (UVPD) spectra of calix[4]arene (C4A) complexes with alkali metal ions, $M^+ \cdot C4A$ ($M = Na, K, Rb, Cs$), are measured in the 34000–37000 cm^{-1} region under cold (~ 10 K) conditions in the gas phase. Most of the features in the UVPD spectra can be attributed to cone isomers; the M^+ ion is encapsulated inside the cavity of the cone C4A, and the structure is distorted to C_2 symmetry from that of bare C4A (C_4 symmetry). The cone isomers show a big difference in the electronic structure between the K^+ and Rb^+ complexes. The Rb^+ and Cs^+ complexes have a delocalized electronic structure similar to that of bare C4A. In the Na^+ and K^+ complexes, a pair of two benzene rings facing to each other has a short distance between them ($< 6 \text{ \AA}$). This results in substantial overlap of π clouds between them. In the $Na^+ \cdot C4A$ complex, the UVPD spectroscopic result suggests the coexistence of other isomers having a partial cone and 1,3-alternate form. The existence of multiple conformations for $Na^+ \cdot C4A$ is attributed to higher stability of these conformers, both kinetically and thermodynamically.

【序】 カリックス[4]アレーン (C4A, Scheme 1) は，4つのフェノールがメチレン鎖で結ばれた環状分子である。C4A 誘導体は，その空孔に他の分子やイオンを取り込む性質から，超分子に頻繁に利用されている。1990年代には新海らにより，C4A 誘導体の合成と，その立体配座および錯イオン形成の研究が NMR などにより行われた[1]。C4A では，4つの OH 基がリング状の水素結合ネットワークを形成した cone 構造が安定であるが，置換基やゲスト種によっては，フェノール部位が一部反転した partial-cone や 1,3-alternate 構造が安定となる。また C4A は4つのベンゼン環をもつことから，その電子状態とゲスト包接との間の関係は興味を持たれる。本研究では，極低温気相分光により，C4A のアルカリ金属イオン錯体 ($M^+ \cdot C4A$, $M = Na, K, Rb, Cs$) の紫外光解離 (UVPD) スペクトルを観測した。このスペクトルから，イオン種と，錯体の立体配座および電子状態の関係について明らかにした[2]。



Scheme 1. C4A

【実験・理論】 実験は，エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法と極低温イオントラップを用いた質量分析装置により行った[2, 3]。最初に， MCl ($M = Na, K, Rb, Cs$) と C4A のメタノール溶液を用い，ESI により $M^+ \cdot C4A$ を生成させた。これを極低温イオントラップへと導入し，極低温冷却 (~ 10 K) した。イオントラップに紫外レーザー (EKSPILA NT342B) を導入し，解離生成する M^+ イオンを飛行時間型質量分析計により検出した。紫外レーザーの波数に対して M^+ イオンの収量をプロットすることによ

り, $M^+ \cdot C4A$ の UVPD スペクトルを得た。また, $M^+ \cdot C4A$ の安定配座と配座間のエネルギー障壁を密度汎関数法 (M05-2X/6-31+G(d)) により GAUSSIAN09 を用いて計算した。

【結果・考察】 図1に $M^+ \cdot C4A$ の UVPD スペクトルを示す。 $K^+ \cdot C4A$, $Na^+ \cdot C4A$ のスペクトルの一部がシャープなバンドを示すのに対し, $Rb^+ \cdot C4A$ と $Cs^+ \cdot C4A$ はスペクトル全体でブロードな形状のみを示した。また, $Na^+ \cdot C4A$ のスペクトルでは低波数側までブロードな吸収が観測された。理論計算によると, すべての $M^+ \cdot C4A$ において最安定構造は cone 型の配座をとり, その中にイオンを包接していた。 $C4A$ の安定構造は C_4 構造であるが, $M^+ \cdot C4A$ はいずれも C_2 構造を取る。しかし, その電子状態, 電子遷移は $Rb^+ \cdot C4A$ と $K^+ \cdot C4A$ の間で大きく異なっていた。図2に $K^+ \cdot C4A$ の電子遷移に関わる主要な分子軌道を示した。 $Rb^+ \cdot C4A$, $Cs^+ \cdot C4A$ では, その電子遷移は4つのフェノール分子に非局在している。一方, $Na^+ \cdot C4A$, $K^+ \cdot C4A$ では, 向かい合ったベンゼンの距離が近くなり ($< 6 \text{ \AA}$), S_2-S_0 電子遷移はこのペアに局在している (図2左側)。UVPD スペクトルと比較すると, この S_2-S_0 電子遷移のみがシャープな構造を与えていることがわかった。また, 理論計算の結果から, $Na^+ \cdot C4A$ のスペクトルの低波数側の吸収は, partial-cone あるいは 1,3-alternate 構造に帰属される。図3に, $C4A$ と $Na^+ \cdot C4A$ の配座異性体のエネルギー図を示す。 $Na^+ \cdot C4A$ は $C4A$ に比べると, cone 構造以外の異性体のエネルギーが低く, 異性体間のエネルギー障壁は高い。よって, $Na^+ \cdot C4A$ の異性体は, 速度論的にも, 熱化学的にも安定であることがわかり, これが UVPD スペクトルの低波数側に partial-cone や 1,3-alternate 構造の吸収が出現する理由であると考えられる[2]。

【参考文献】

- [1] A. Ikeda and S. Shinkai *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3102 (1994).
 [2] Y. Inokuchi *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 12857 (2017).
 [3] Y. Inokuchi *et al. J. Phys. Chem. A* **119**, 8512 (2015).

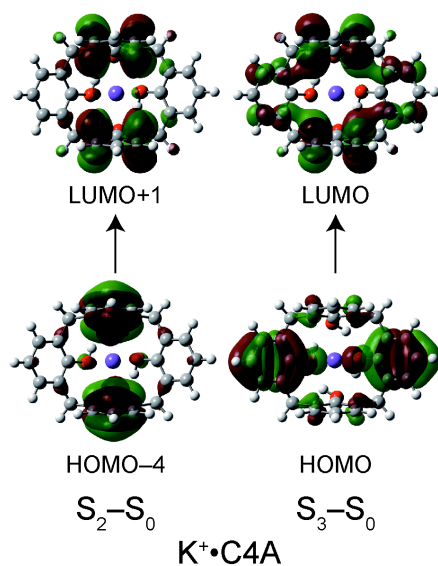


Fig. 2. MOs of $K^+ \cdot C4A$

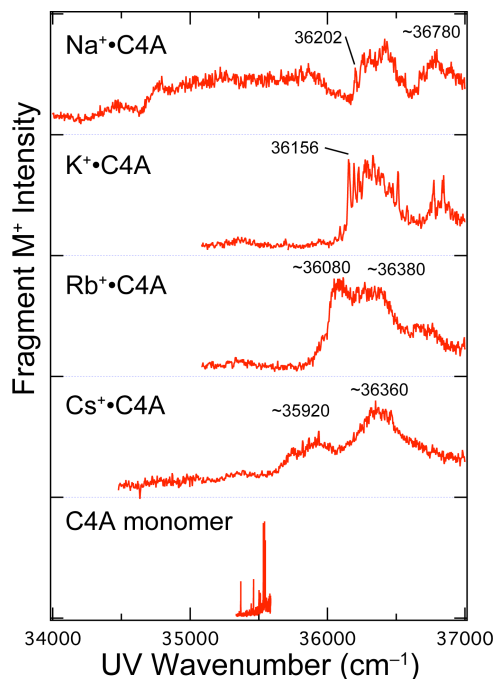


Fig. 1. UVPD spectra of $M^+ \cdot C4A$

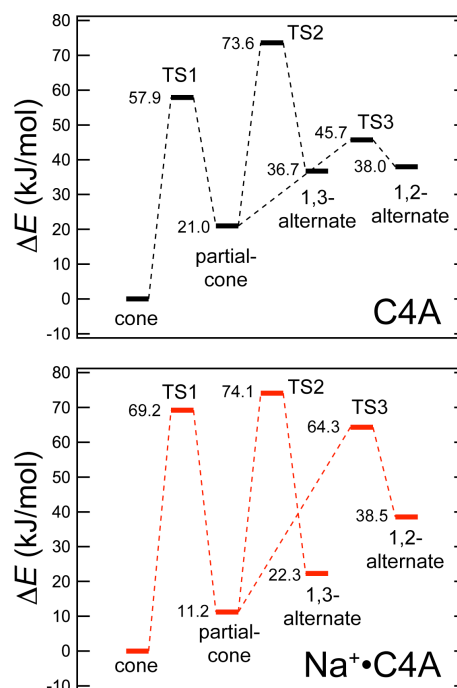


Fig. 3. Energy diagram of stable isomers