

クラウンエーテルの金属イオン包接錯体の極低温気相分光 —イオン選択性の分子論的理解をめざして—

(広島大学院理, EPFL[†]) 井口佳哉, 江幡孝之, T. R. RIZZO[†]

【はじめに～気相分光を行った理由について～】クラウンエーテル (CE) が金属イオンを選択的にトラップし包接錯体を形成することは、ほぼすべての有機化学の教科書に記された有名な話である。この選択性について教科書は、CE の空孔とイオンのサイズが適合するためである、と一言で説明し、それを多くの初学者がうのみにしてきた。しかしこの説明は CE の分子骨格や金属イオン半径から推測された場合が多く、必ずしも金属イオン包接錯体の構造を直接検証した結果ではない。X 線結晶構造解析により金属イオン包接錯体の構造を決定した例は数多くあるが、様々な金属イオンに対してその包接錯体の構造解析を系統的に行った例はなく (すべての金属イオンについて結晶を準備するのが難しいためであろう)、加えて結晶中では CE だけでなくカウンターアニオンも金属イオンに配位するため、選択性が発揮されている溶液中の構造をどれだけ反映しているか、疑問が残る。もちろん溶液中で包接錯体の構造が決定できれば一番良いに決まっているが、溶液の測定では溶媒効果と温度効果によりスペクトル幅が広く、錯体構造の議論まで至っていないのが現状である。また 1990 年代には、真空中において質量分析法により金属イオン包接錯体生成の ΔH , ΔS が求められたが、これらの熱力学量によっても金属イオン選択性を説明することはできなかった。この状況に対し我々は、気相中でこの金属イオン包接錯体を分光学的に研究することが、その選択性の起源に迫る一つの方法ではないかと考えた。本研究では、エレクトロスプレー法により真空中に取り出した CE-金属イオン包接錯体を極低温 22 極子イオントラップにより冷却し、その紫外、赤外スペクトルを測定した。このスペクトルを解析することにより、包接錯体のコンフォーマーの数とそれらの幾何構造を決定した。この測定をアルカリ金属イオン, アルカリ土類金属イオンに対して系統的に行い、CE の金属イオン選択性を分子論的に理解することをめざして研究を行った[1]。

【実験】実験は EPFL の極低温 22 極子イオントラップを備えたタンデム型質量分析計で行った(Svendsen et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **2010**)。エレクトロスプレーにより生成させ質量選別した CE の金属イオン包接錯体を、4 K に冷却したイオントラップ中で He ガスと衝突させることにより冷却する。この金属イオン包接錯体に対し紫外光解離分光法, 赤外-紫外二重共鳴分光法を行い、その紫外、赤外スペクトルを得た。

【結果と考察】図 1 に室温と極低温で測定した K^+ •(Dibenzo-18-Crown-6)錯体の紫外スペクトルを示す。室温のスペクトルが幅広い吸収を与えているのに対し、冷却したイオンではシャープな振電バンドが多数観測されており、気相中で極低温に冷却した効果が顕著に現れている。講演では本実験により決定した金属イオン包接錯体の構造について説明し、溶液中での金属イオン選択性との関係を議論する。

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

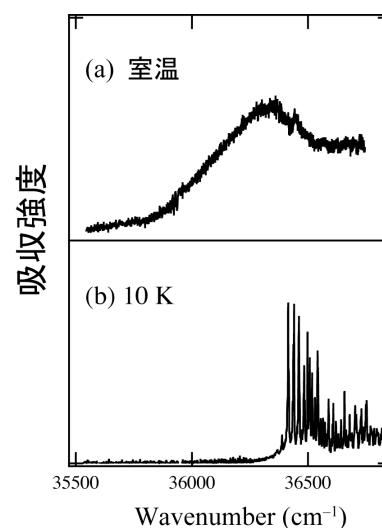


図 1 K^+ •DB18C6 の紫外スペクトル

UV and IR Spectroscopic Studies on Cold Crown Ether Complexes with Metal Ions in 22-Pole Ion Trap

(Hiroshima University, EPFL[†]) Yoshiya INOKUCHI, Takayuki EBATA, and
T. R. RIZZO[†]

【Introduction】 After the discovery of crown ethers (CEs) by Pedersen in 1967 (Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**), these have been used in host-guest chemistry for the selective capture of metal cations. In his study, UV spectroscopy was used as one of three criteria to verify the complex formation. However, since UV spectra of complexes were measured in methanol at room temperature, the absorption showed only broad features due to solvent effect and thermal congestion, and it was not possible to determine the structure of the complexes from the UV spectra. More recently, Kim and coworkers reported UV spectra of alkali metal ion–CE complexes produced by electrospray (Kim et al., *J. Phys. Chem. A*, **2009**). In their experiments, the complexes were cooled down to 150 K in the gas phase, but they still showed broad features in the UV spectra. In this study, we report UV and IR spectra of CE complexes with metal ions in the gas phase. The complexes are cooled down to ~10 K in a 22-pole ion trap. We use dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), benzo-18-crown-6 (B18C6), and benzo-15-crown-5 (B15C5) as host CE molecules [1].

【Experiment】 UV spectra of $M\cdot(CE)_n$ complexes ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^+$; $CE = DB18C6, B18C6, B15C5$; $n = 1, 2$) are measured with a tandem mass spectrometer equipped with a cold, 22-pole ion trap (Svendsen et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **2010**). The $M\cdot(CE)_n$ complexes are produced *via* nanoelectrospray, isolated by a quadrupole mass filter, and cooled down to ~10 K in the 22-pole ion trap. The cooled complexes are irradiated with a UV laser, and resulting fragment ions are detected with a second quadrupole mass spectrometer. UV spectra are obtained by plotting yields of fragment ions as a function of UV wavelength. IR spectra are measured with IR-UV double resonance spectroscopy.

【Results and discussion】 FIG. 1 shows the UV spectra measured with the 22-pole ion trap at room temperature and 10 K. The uncooled complex has a broad absorption around 36300 cm^{-1} , whereas the UVPD spectrum of the cooled $K^+\cdot DB18C6$ complex consists of many sharp bands, with the band origin clearly observed at 36415 cm^{-1} . This result indicates that isolating the complexes and cooling them in the gas phase greatly simplify the UV spectra and hence facilitate structure determination. FIG. 2 displays the structure of the Li^+ and K^+ complexes expected on the basis of the UV spectra. In the $Li^+\cdot DB18C6$ complex, the DB18C6 component shrinks the ether ring and holds the Li^+ ion, because the hole size of DB18C6 is too large to catch Li^+ . For the K^+ complex, the DB18C6 component takes a boat-like open conformation because of the optimum size matching between the cavity of the open conformer and K^+ ion.

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

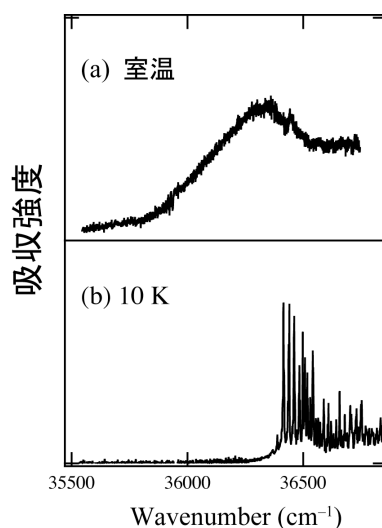


FIG. 1. UV spectra of $K^+\cdot DB18C6$

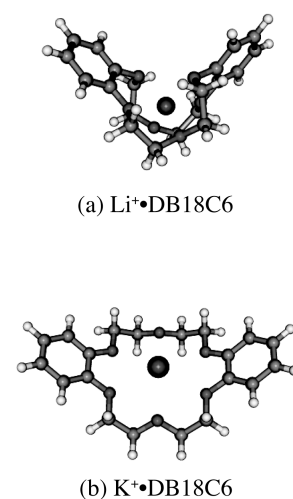


FIG. 2 Structure of (a) $Li^+\cdot DB18C6$ and (b) $K^+\cdot DB18C6$