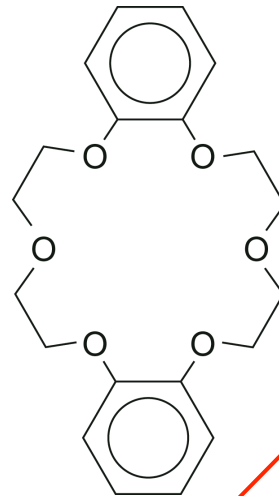


極低温イオントラップ中の 金属イオン-クラウンエーテル錯体の レーザー分光

(広大院理, ローザンヌ連邦工科大)

○井口佳哉, O. V. Boyarkin, 日下良二,
灰野岳晴, 江幡孝之, T. R. Rizzo

What Are Crown Ethers?



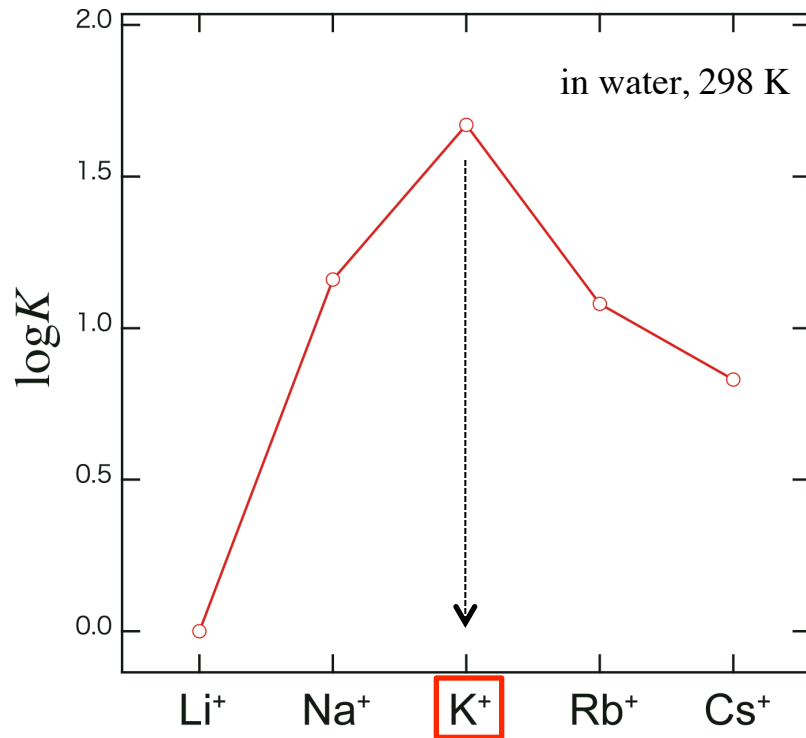
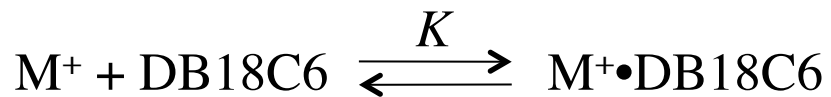
Dibenzo-18-crown-6
(DB18C6)

リングを形成している全原子数

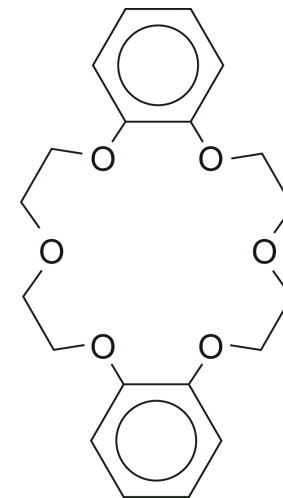
リング中のO原子数

イオンを**選択的に**トラップする

Ion Selectivity

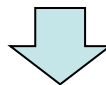


Izatt et al., *Chem. Rev.*,
1985, 85, 271.



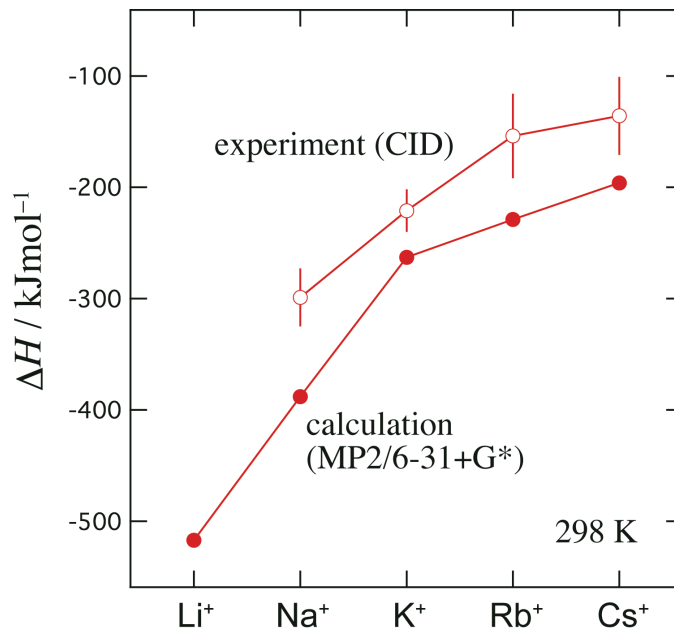
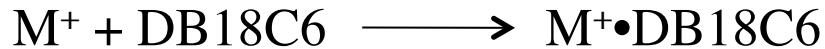
DB18C6

K⁺に高い選択性をしめす



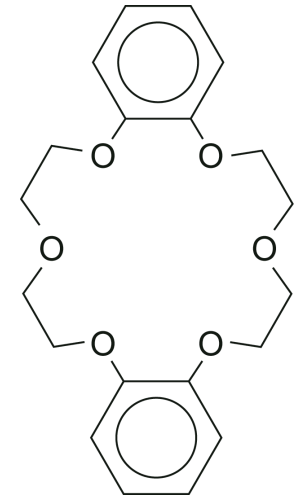
K⁺とDB18C6の**大きさの一致**に由来する？

ΔH for Complex Formation



in the gas phase

Anderson et al., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 227, 63.



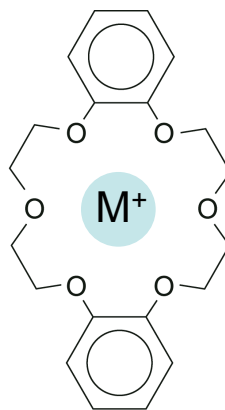
DB18C6

K^+ に特異性は見られない

選択性の起源は？構造にあるのか？
包接錯体の構造を決める必要がある

This Study

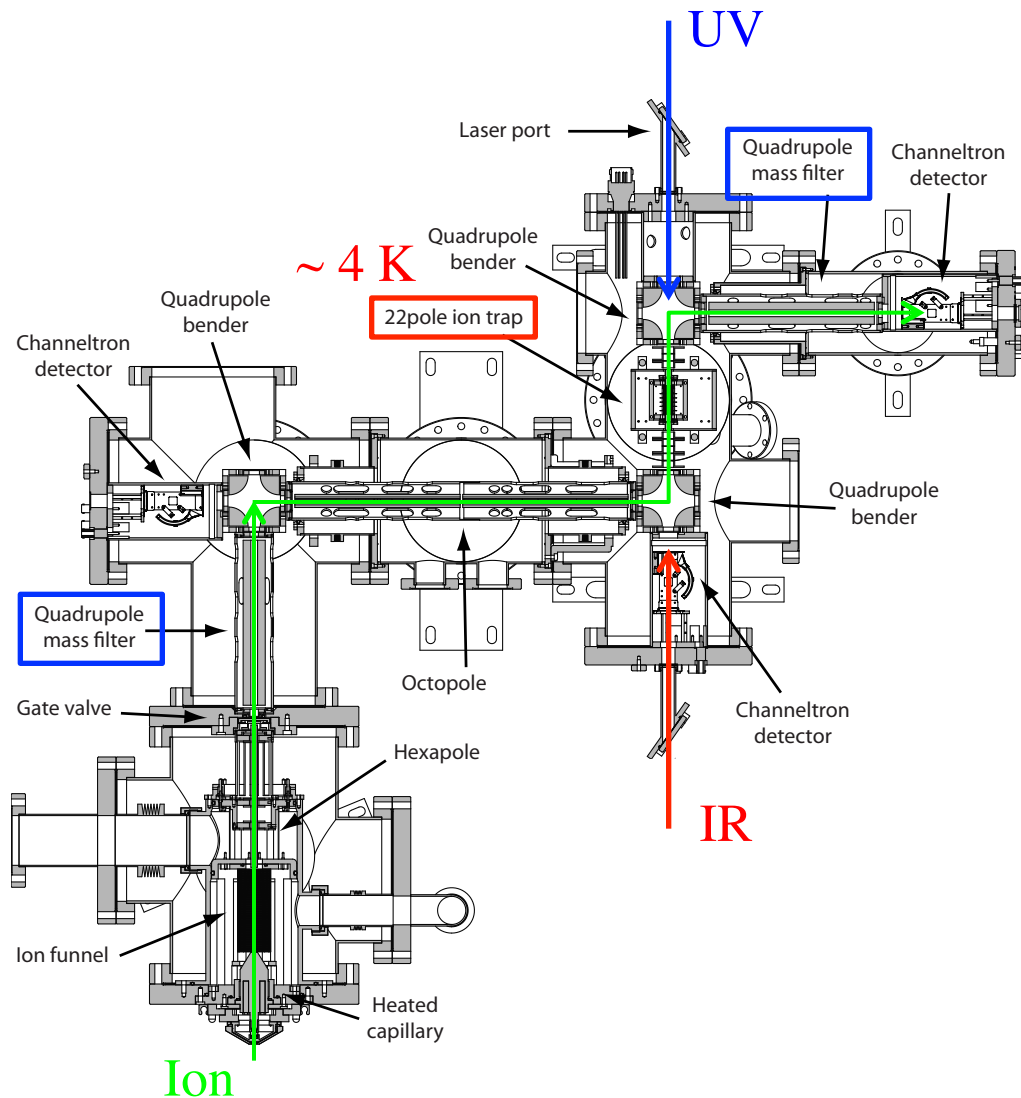
- DB18C6 with $M^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$
1:1 complexes



DB18C6

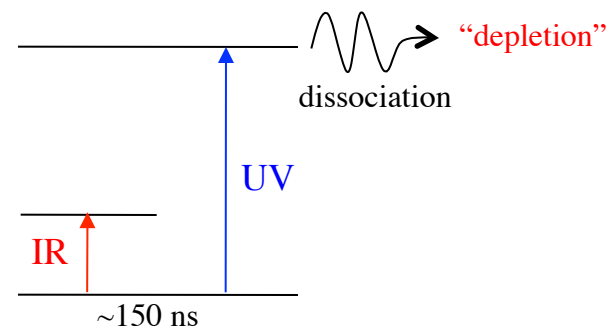
- **UV** spectroscopy in a cold, 22-pole ion trap
IR-UV spectroscopy
DFT, TD-DFT
- コンフォマーの数, 構造の決定

Experimental

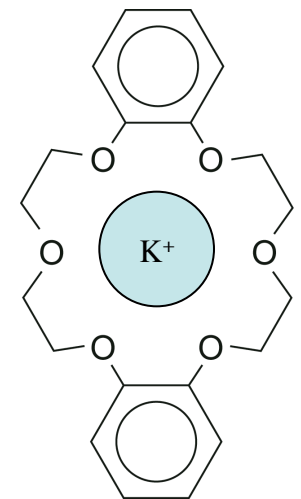
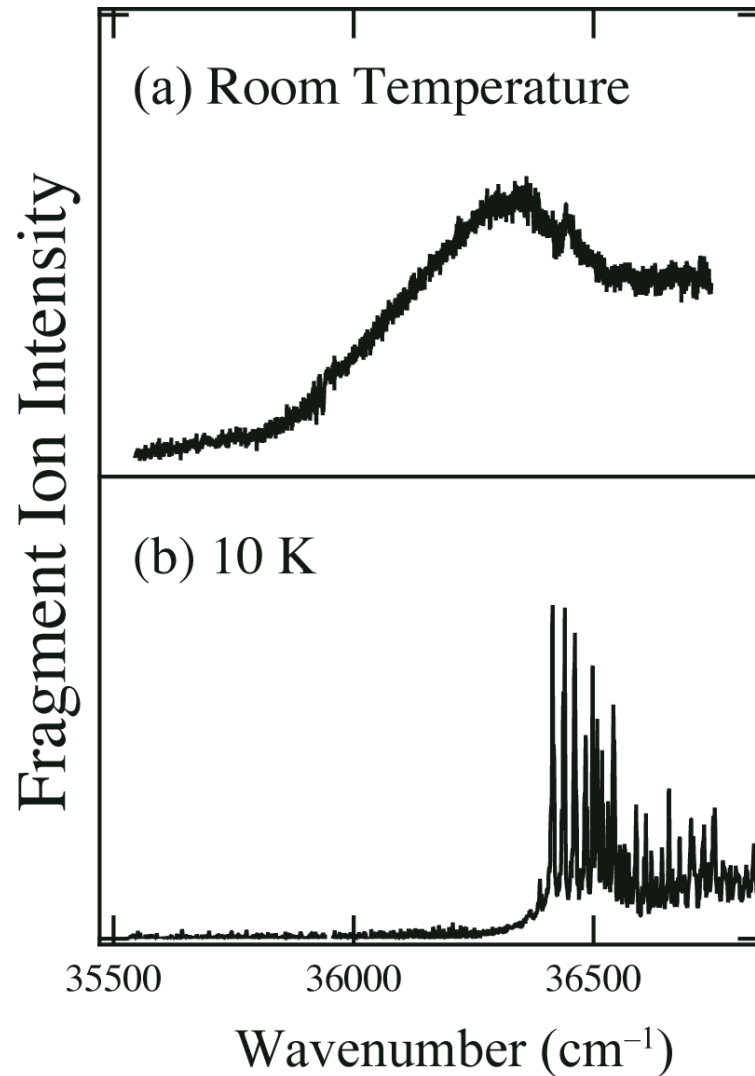


- nanoelectrospray
DB18C6
LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
in Methanol
20–200 μM

- UV spectroscopy
- IR-UV spectroscopy
UV power 1–1.5 mJ/pulse
IR power 4–5 mJ/pulse



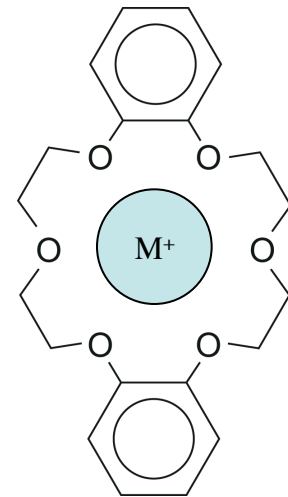
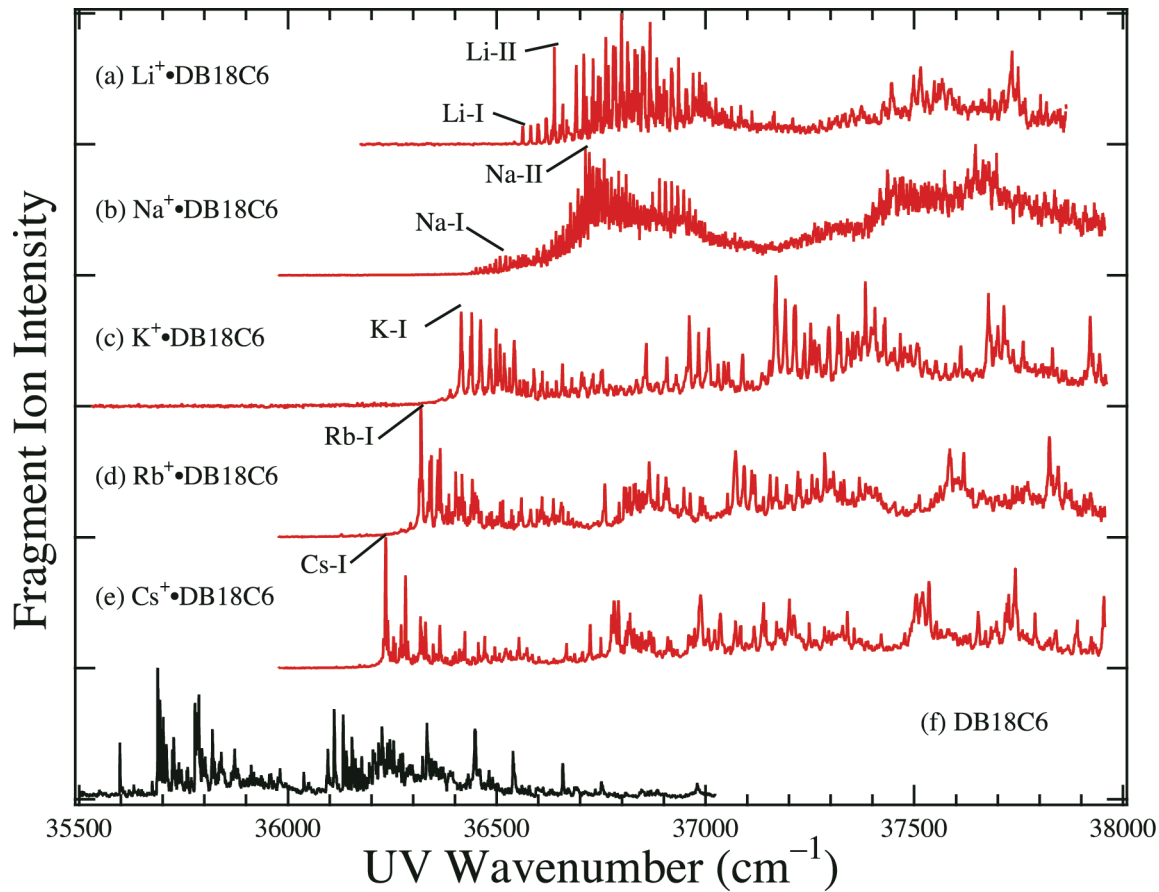
UV Spectra of $K^+ \cdot DB18C6$



$K^+ \cdot DB18C6$

冷却することによりシャープな振電構造が出現している

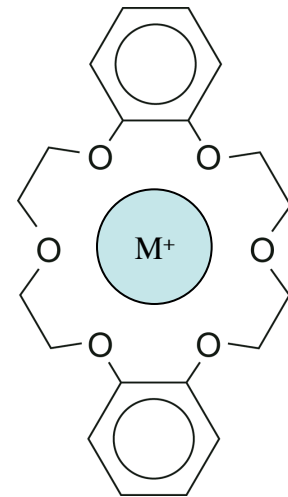
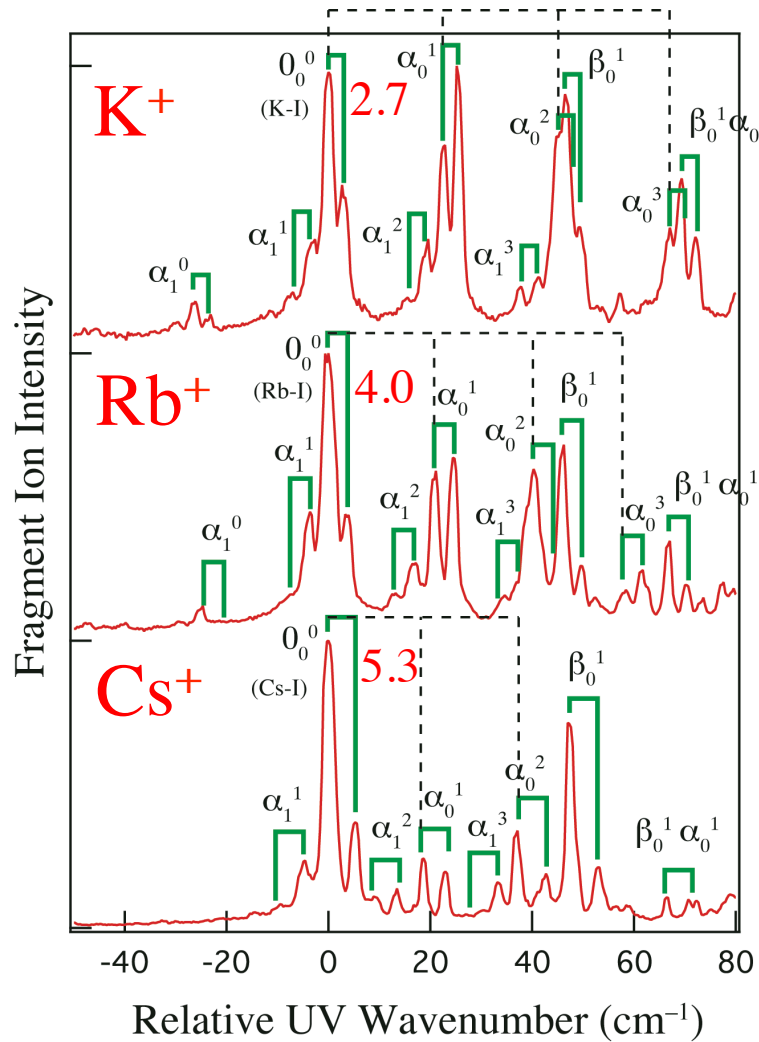
UV Spectra of $M^+ \cdot DB18C6$



$M^+ \cdot DB18C6$

シャープな振電バンドが多数観測されている

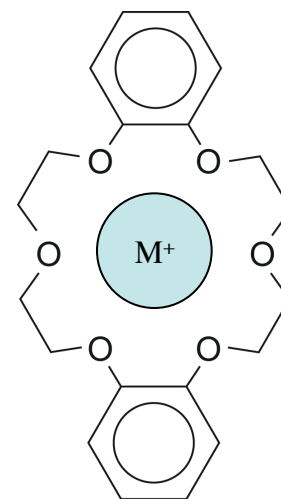
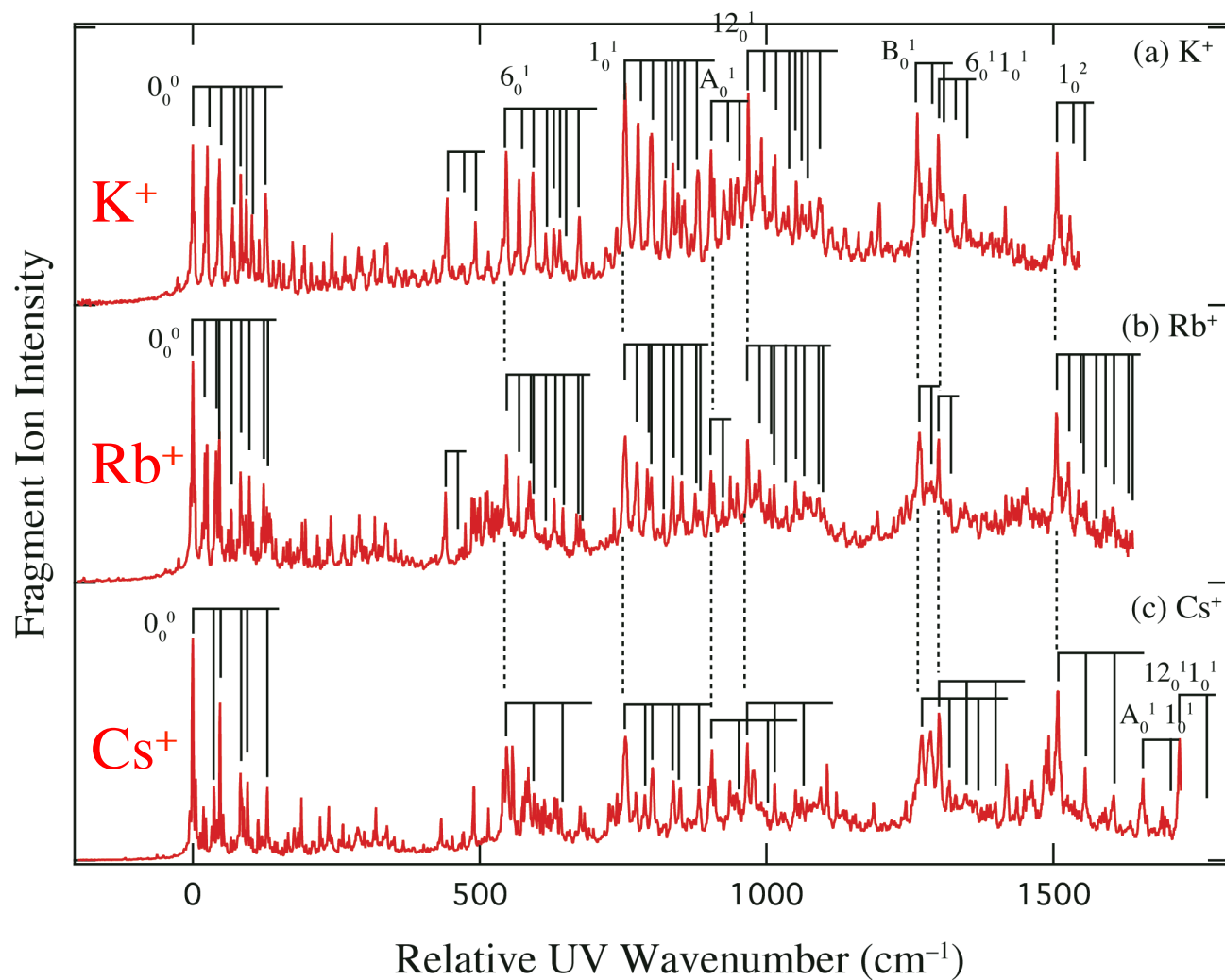
Exciton Splitting



$M^+\cdot DB18C6$

$K^+ \sim Cs^+$ でExciton Splittingが明瞭に観測された

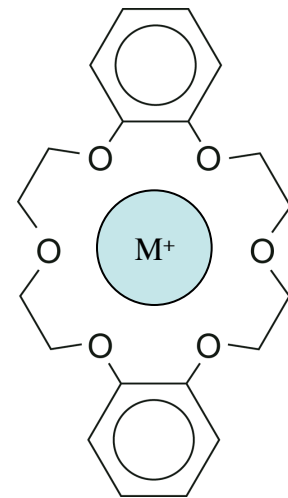
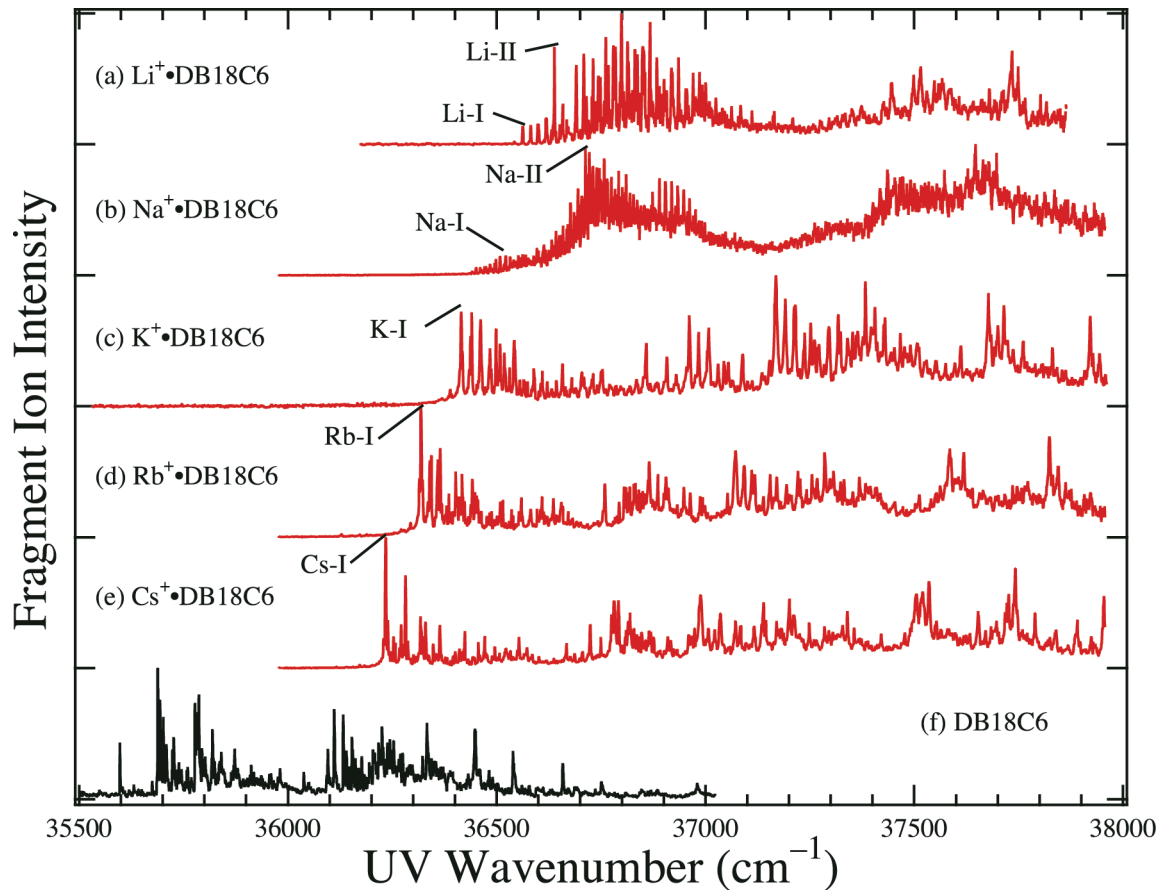
Vibronic Structure



$\text{M}^+\cdot\text{DB18C6}$

ベンゼン環の振動も観測された

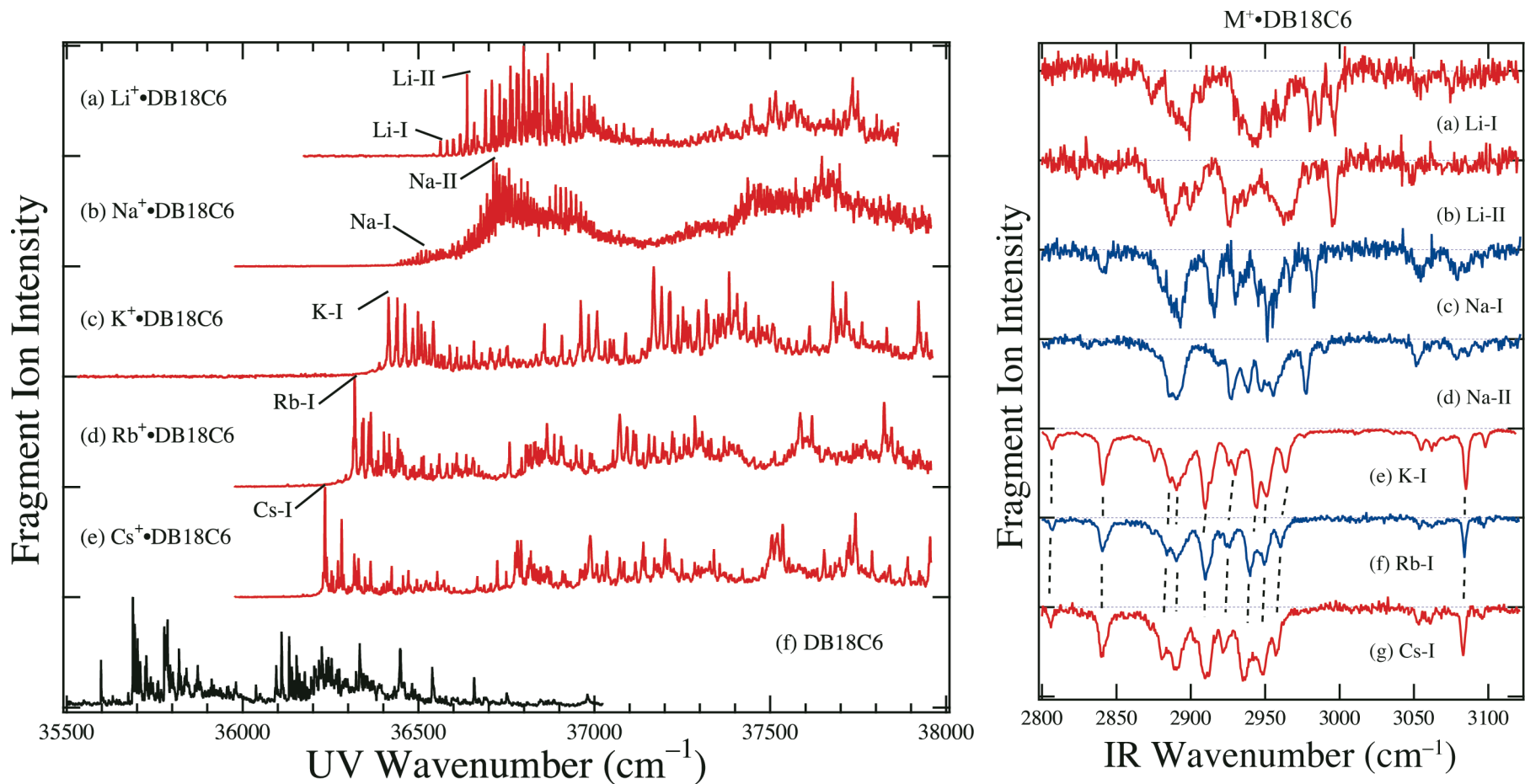
UV Spectra of $M^+ \cdot DB18C6$



$M^+ \cdot \text{DB18C6}$

$\text{Li}^+ \sim \text{K}^+$ でUVスペクトルが大きく変化する → 構造が大きく異なる
 $\text{K}^+ \sim \text{Cs}^+$ はUVスペクトルが似ている → 類似の構造をもつ

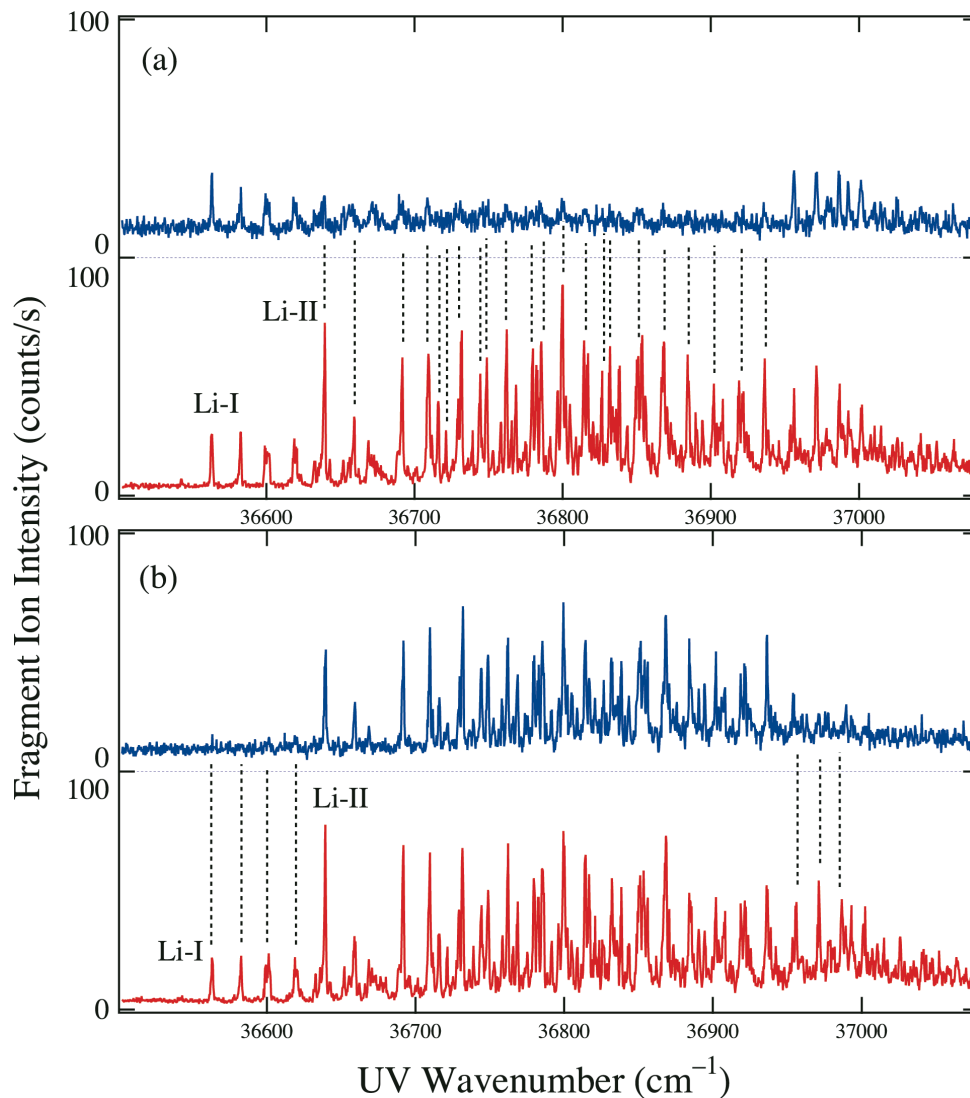
IR Spectra of $M^+ \cdot DB18C6$



IRスペクトルにより異性体の数を決定できる

$\text{K}^+ \sim \text{Cs}^+$ はIRスペクトルが似ている → 類似の構造をもつ

IR HB Spectra of $\text{Li}^+ \cdot \text{DB18C6}$



IR on
@2926 cm^{-1}

IR off

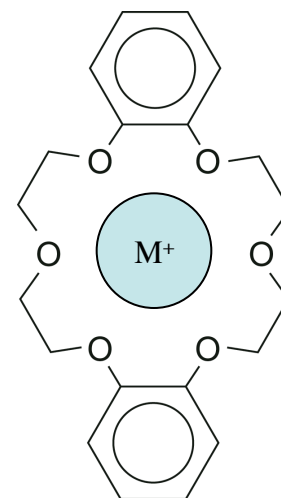
IR on
@2945 cm^{-1}

IR off

IR-UVにより振電バンドを分離できる

The Number of Conformers

M^+	$M^+ \cdot \text{DB18C6}$
Li^+	2
Na^+	2
K^+	1
Rb^+	1
Cs^+	1
(monomer)	2

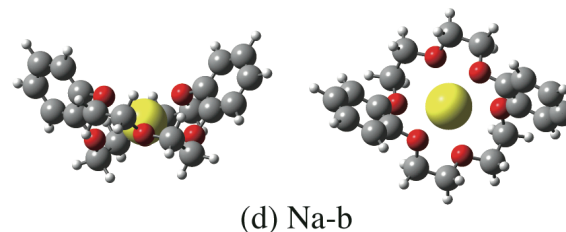
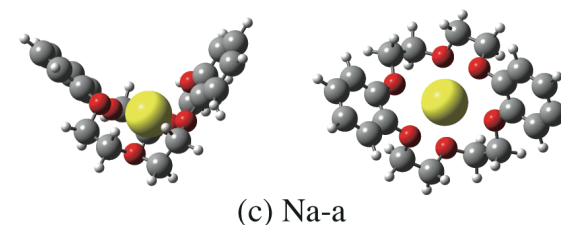
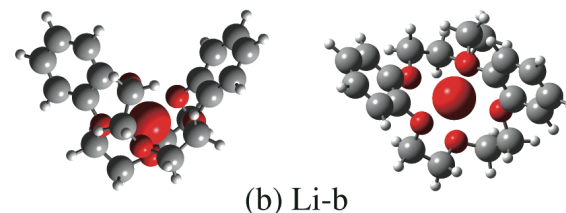
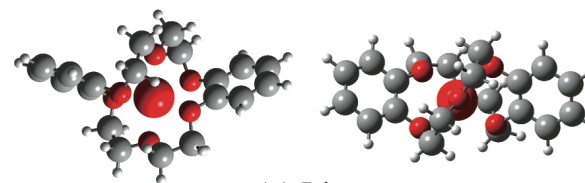
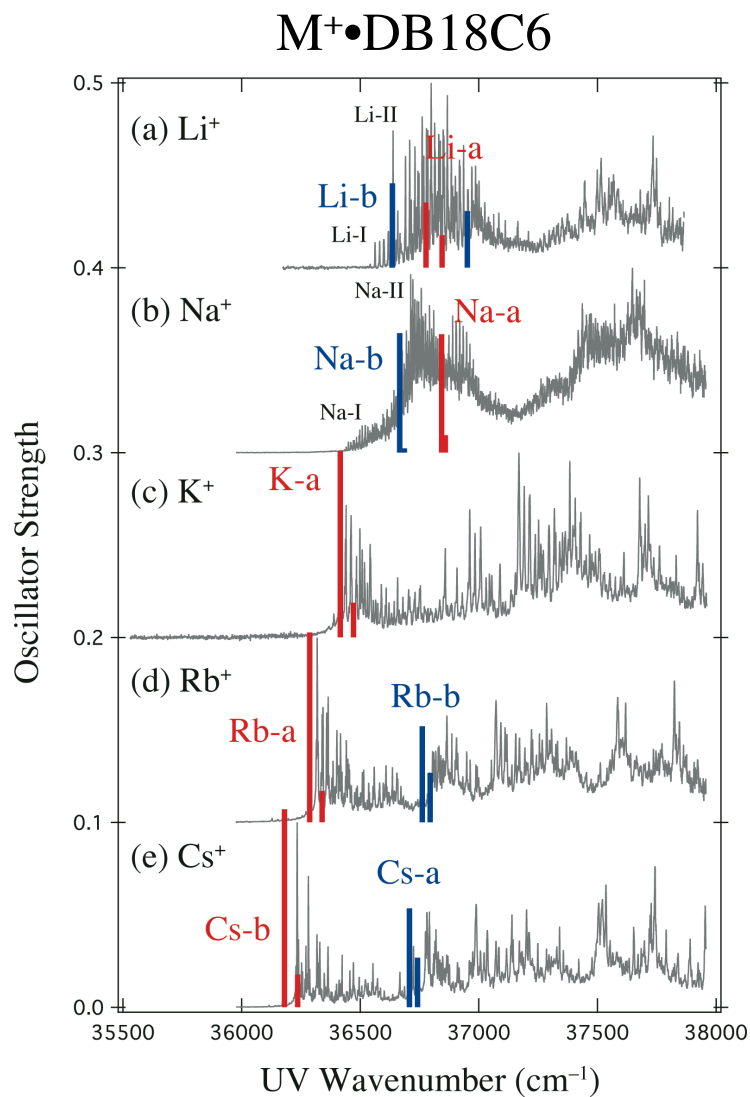


$M^+ \cdot \text{DB18C6}$

IR-UVスペクトル
エネルギー
電子スペクトル計算

に基づいて構造を同定

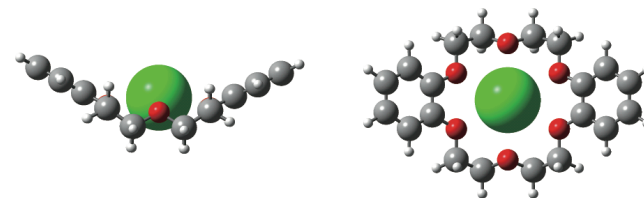
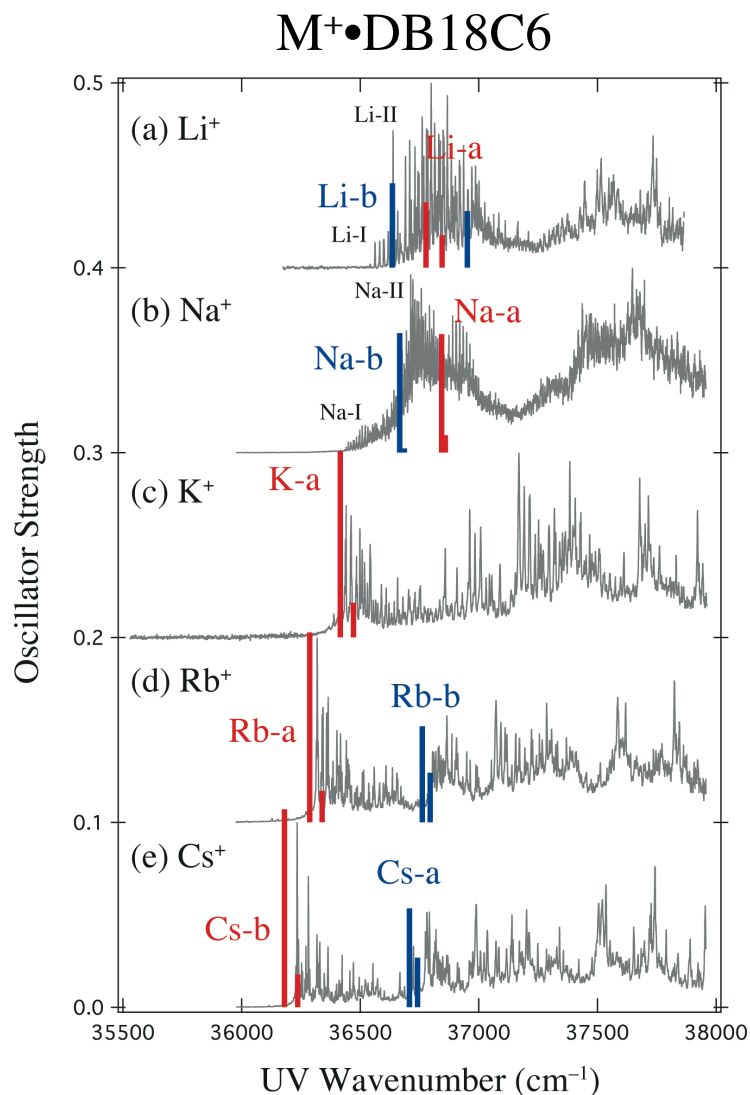
Structure of $M^+ \cdot DB18C6$ ($M = Li, Na$)



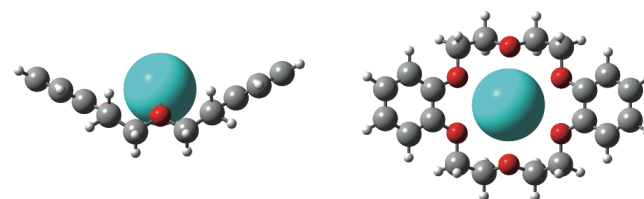
M05-2X/6-31+G(d) with Stuttgart RLC ECP
A scaling factor of 0.8340 is used.

エーテル環を歪めて捕捉

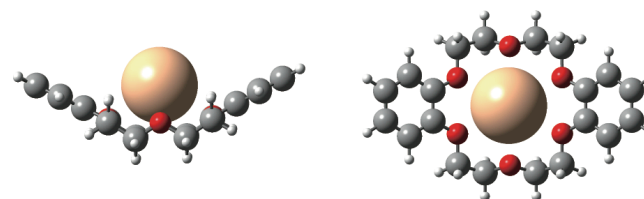
Structure of $M^+ \cdot \text{DB18C6}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)



(a) K-a (C_{2v})



(b) Rb-a (C_{2v})



(c) Cs-b (C_{2v})

エーテル環を最大限開いている

K^+ エーテル環に入っている

Rb^+, Cs^+ エーテル環から大きくはみ出ている

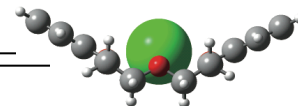
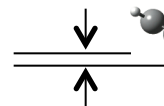
Structure of $M^+ \cdot \text{DB18C6}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

イオン半径/ \AA

K^+

1.52

0.51



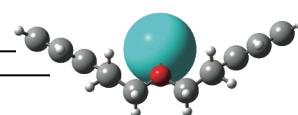
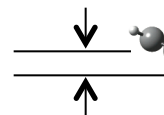
5.41

(a) K-a (C_{2v})

Rb^+

1.66

1.00

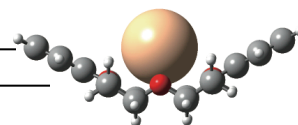
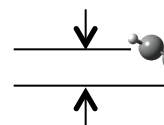


(b) Rb-a (C_{2v})

Cs^+

1.81

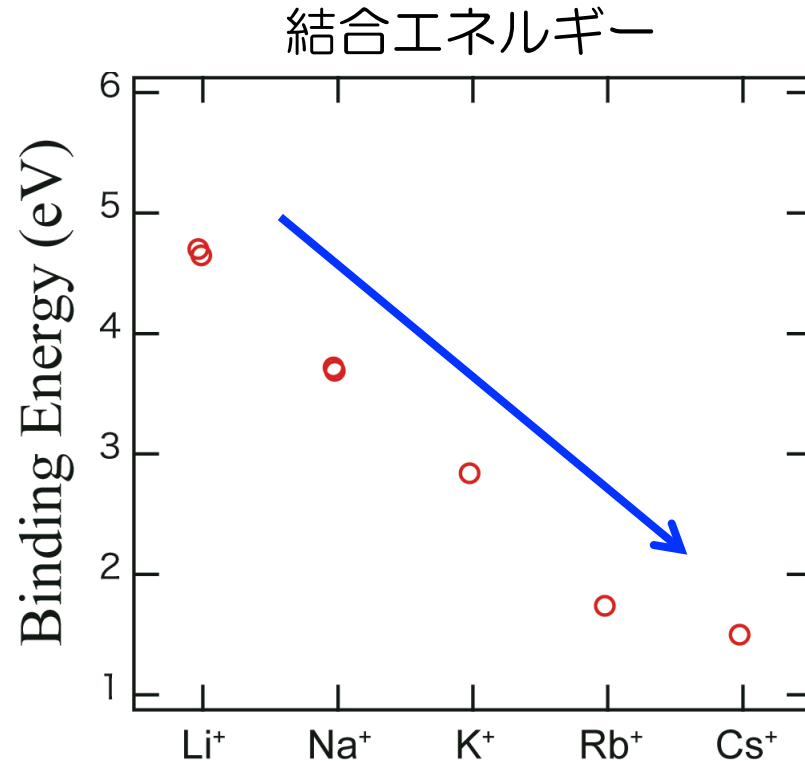
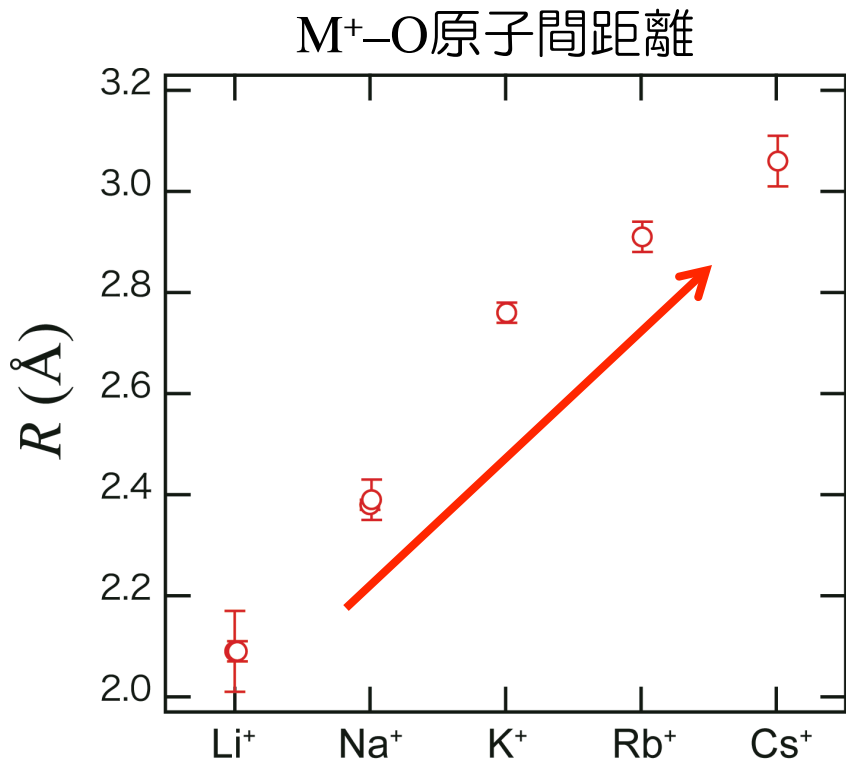
1.36



(c) Cs-b (C_{2v})

cf. Li^+ (0.90 \AA), Na^+ (1.16 \AA)

Binding Energy of $M^+ \cdot DB18C6$



$R \nearrow \Rightarrow B.E. \searrow$

K⁺特異性見られず

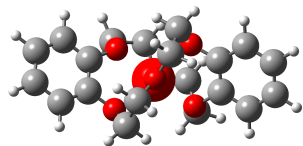
(溶媒分子を含む系の研究が必要?)

Summary

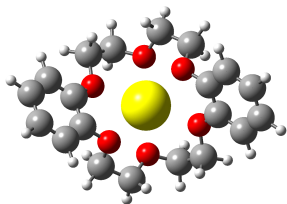
■ $M^+ \cdot \text{DB18C6}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

■ 包接錯体のコンフォーマー数と構造を決定

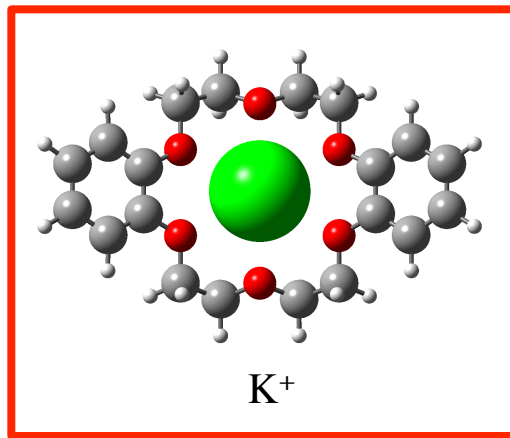
K^+ イオンがDB18C6の空孔にちょうどフィットしている



Li^+



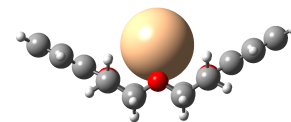
Na^+



K^+



Rb^+



Cs^+

■ 今後の展開

B18C6, B15C5の包接錯体 (実験済み)

溶媒和された包接錯体 → 溶液中でのイオン選択性との関連