



| | |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title | A Study on Ion/Molecule Reactions of Silver Cluster Cations with Crown Ethers using an Ion Trap Time-of-Flight Mass Spectrometer |
| Author(s) | Kumondai, Kousuke |
| Citation | 大阪大学, 2004, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/27604 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

| | |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏名 | 公文代 康祐 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 第 18376 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 16 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科物理学専攻 |
| 学位論文名 | A Study on Ion/Molecule Reactions of Silver Cluster Cations with Crown Ethers using an Ion Trap Time-of-Flight Mass Spectrometer (イオントラップ飛行時間型質量分析計による銀クラスターイオンとクラウンエーテルのイオン/分子反応の研究) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 交久瀬五雄 (副査) 教授 木下 修一 教授 赤井 久純 教授 大山 忠司 助教授 石原 盛男 |

論文内容の要旨

クラウンエーテルは空孔内に金属カチオンを捕捉して錯イオンを形成する。錯形成の反応速度や付加するクラウン分子の数は空孔と金属カチオンの大小関係に依存することが知られており、このようなサイズに依存した反応はいわゆる分子認識メカニズムの基礎過程として非常に興味深い研究対象である。主にアルカリ金属カチオンとクラウンエーテルのイオン/分子反応について、過去に多くの報告があるが、金属クラスターイオンとの反応については報告されていない。金属クラスターは化学反応において特徴的な性質を示す事が知られており、また原子イオンに比べて非常にサイズが大きいため、クラウンエーテルとどのような反応を示すかを調べる事は非常に興味深い。本研究では金属クラスターイオンとクラウンエーテルとの反応機構、反応経路を明らかにするため、新たにイオントラップ飛行時間型質量分析計を製作し、本装置を用いて銀クラスターイオンとクラウンエーテルとのイオン/分子反応を観測した。

まず、イオン/分子反応の観測に適したイオントラップ飛行時間型質量分析計を製作した。本装置は外部イオン源、減速レンズ系、円筒型イオントラップと扇形電場を用いた飛行時間型質量分析部から構成される。装置の性能評価のためのいくつかの実験を行った結果、本装置が金属クラスターイオンのイオン/分子反応観測に適した性能を持つ事を確認した。

続いて、アルカリ金属カチオンを試料とし、クラウンエーテルとのイオン/分子反応を観測した。過去に異なるタイプの装置で観測、報告されている反応速度定数と本装置で得られた値を比較した結果、絶対反応速度定数には有意な差が見られたが相対速度定数はよく一致している事を確認した。絶対速度定数の測定を行うには、反応分子の粒子数密度の正確な測定を可能にする装置上、測定上の改良を加える必要があると思われる。

本装置を用いて、銀クラスターイオンとクラウンエーテルとのイオン/分子反応を初めて観測した。観測の結果、サイズ 1、すなわち原子カチオンではアルカリ金属カチオンの場合と同様な反応が起こる、つまり 1 : 1 錯体と 1 : 2 錯体を逐次反応により生成する事を確認した。サイズ 3 の場合、3 : 3 錯体と 1 : 2 錯体が主な最終生成物として観測された。この結果により、クラウンエーテルによってサイズ 3 のクラスターから原子カチオンが引き抜かれることがわかった。これはクラウンエーテルによるクラスター内の電荷の局在化に起因する事が示唆される。サイズ 7、

9のクラスターの場合、主な最終反応生成物は1:2錯体であった。これに対し、サイズ5の場合には1:2、3:3、5:3錯体が主な最終生成物であった。これらの結果から、サイズの大きいクラスターからの引き抜きによる3:n錯体の生成はサイズ5の場合にのみ特異的に起こる事が判明した。これはサイズ5から解離して生成するサイズ3のカチオンとサイズ2のニュートラルクラスターのどちらもが電子構造的に閉殻をとる、いわゆるマジックナンバーに相当することが原因であると思われる。

論文審査の結果の要旨

公文代君は自作の円筒型イオントラップと飛行時間型質量分析計を組み合わせて、銀クラスターイオン Ag_n (n=1、3、5、7、9)とクラウンエーテル12C4の気相中でのイオン分子反応の研究を行った。スバッターイオン源で銀クラスターイオンを生成し、クラウンエーテルガスで満たしたイオントラップに導入する。一定の時間、クラウンエーテルと銀クラスターイオンとを反応させ、生成物をイオントラップから払い出し、飛行時間型質量分析計で分析を行った。銀原子がi個とクラウンエーテル分子がj個からなる反応生成物の反応経路を決定した。また、安定なiとjの組み合わせはクラウンエーテルの空孔の大きさとクラスターイオンの大きさの幾何学的考察で説明できることを示した。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。