
噴霧イオン化質量分析及び迅速X線解析によるグリ
ニャール試薬の平衡構造の解析

1 0 6 7 1 9 8 3

平成10年度～平成11年度科学研究費補助金
基盤研究（C）研究成報告書

平成12年4月

研究代表 山口健太郎
(千葉大学分析センター)

研究経費

平成 10年度 1,200千円

平成 11年度 600千円

計 1,800千円

研究発表

TITLE OF ARTICLE, AUTHORS, JOURNAL, VOL. NO. PAGE, YEAR

Synthesis of a Five-Membered Molecular Necklace[5]MN: A2+2 approach.
S.-G. Roh, K.-M. Park, G.-J. Park, S. Sakamoto, K. Yamaguchi and K. Kim
Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 637-641 (1999).

A Layered Artificial Dinucleotide Complex.
H. Kagechika, I. Azumaya, A. Tanatani, K. Yamaguchi and K. Shudo
Tetrahedron Lett. **40**, 3423-3426 (1999).

A nanometer-sized hexahedral coordination capsule assembled from 24 components.
N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi & M. Fujita
Nature **398**, 794-796 (1999).

Spontaneous assembling of ten components into two interlocked identical coordination cages.
M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura and K. Yamaguchi
Nature **400**, 52-55 (1999).

Evaluation of the Relative Lewis Acidities of Rear Earth (III) Compounds by Tandem Mass Spectrometry.
H. Tsuruta, K. Yamaguchi and T. Imamoto
Chem. Commun., **1999**, 1703-1704.

A Cyclic Dimer of Metalloporphyrin Forms a Highly Stable Inclusion Complex with C₆₀.
K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto and K. Yamaguchi
J. Am. Chem. Soc. **121**, 9477-9478 (1999).

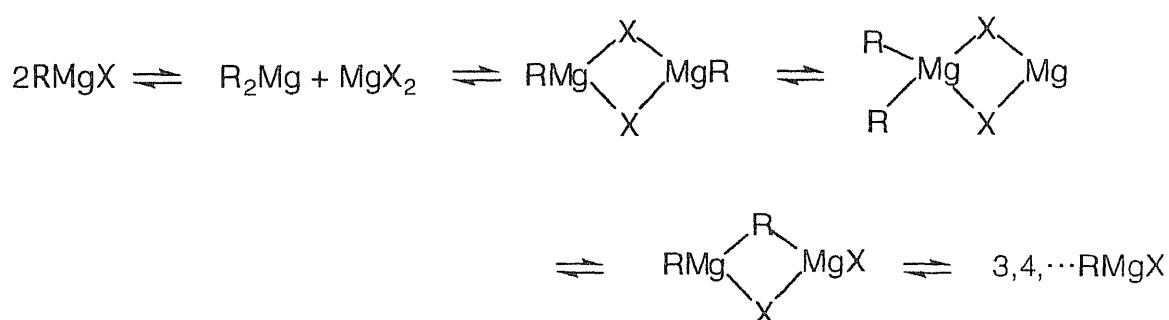
Internal Calibrant for Exact Mass Measurement in Electrospray Ionization Mass Spectrometry.
K. Yamaguchi, S. Sakamoto, T. Imamoto and S. Ishikawa
Anal. Sci. **15**, 1037-1038 (1999).

Quantitative and Spontaneous Formation of a Doubly Interlocking [2]Catenane Using Copper(I) and Palladium(II) as Templating and Assembling Centers.
F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, and J.-P. Sauvage
J. Am. Chem. Soc. **121**, 11014-11015 (1999).

Characterization of Self-assembling Nano-sized Structures by Means of Coldspray Ionization Mass Spectrometry.
S. Sakamoto, M. Fujita, K. Kim and K. Yamaguchi
Tetrahedron in **56**, 955-964 (2000).

序論

Grignard試薬¹ (RMgX; R= alkyl, alkenyl, aryl等、X= Cl, Br, I, F) は1900年に F. A. V. Grignardによって発見され、今日までにさまざまな有機合成反応に用いられている重要な有機金属試薬である。組成式はRMgXと簡単に表すことができるが、溶液中におけるその構造はとても複雑であり、次のような平衡構造にあると仮定されている。(Scheme 1)



(Scheme 1)

一般に、この平衡はSchlenk平衡²と呼ばれている。またその組成は試薬の濃度、溶媒の種類や有機基の構造などによって変化する。今日までに、さまざまな解析方法 (NMR、IR、X線結晶解析、分子軌道計算法等) によってそのGrignard試薬の溶液中の構造解明が試みられたが、Grignard試薬は大気や熱に不安定なため、THF溶液のEtMgCl^{3a} および MeMgBr^{3b} の分子構造を除いて、その平衡構造についてはほとんど解明がなされていない。

そこで、有機金属錯体⁴の構造解析の手法として近年注目されているエレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) を改良したCold ESI-MSおよび検出器にイメージングプレートを用いた迅速X線結晶解析を用いて、溶液中におけるGrignard試薬の構造、つまりSchlenk平衡について、気相状態と結晶状態からのアプローチにより解明を行った。

質量分析による解析

Electrospray ionization mass spectrometryについて

質量分析とは、試料をイオン化し、そのイオンの質量電荷比 (m/z) を種々のエネルギー分析系で測定するものである。この分析手法においては、イオン生成が律速となり、現在までにさまざまなイオン化法が開発されてきた。1919年にThomsonによって開発された電子衝突 (Electro ionization, EI) 法は、試料を気化してイオン化するので、不揮発性で熱不安定な有機金属錯体の質量分析が行なえなかった。それに対して1981年にBarberによって開発された高速原子衝突⁵ (Fast atom bombardment, FAB) 法は、有機金属錯体の質量分析において、ある程度の成功をおさめた。⁶ しかし、一般にFABでは1価イオンが主な生成物イオンであり、有機金属および錯体のFAB-MSスペクトルにおいて、しばしばプロトン引き抜きや配位子の脱離を伴う副反応によるイオン生成が見られ、そのスペクトルは複雑になる。(Fig.1)⁷ そこで1988年にFennによって、エレクトロスプレーイオン化 (Electrospray ionization, ESI) 法⁸ がこれらの問題を解決すべく開発された。ESI-MSは最もソフトなイオン化法であり、熱に不安定な有機金属錯体を分解することなくイオン化することができる。⁷ その時のスペクトルは非常にシンプルであり、また多価イオンを生成するのでより大きい質量数の試料も分析できる。このため、有機金属錯体⁴ やタンパク質⁹ (高分子) 等の質量分析法として、ESI-MSは最も期待されているイオン化法の一つである。

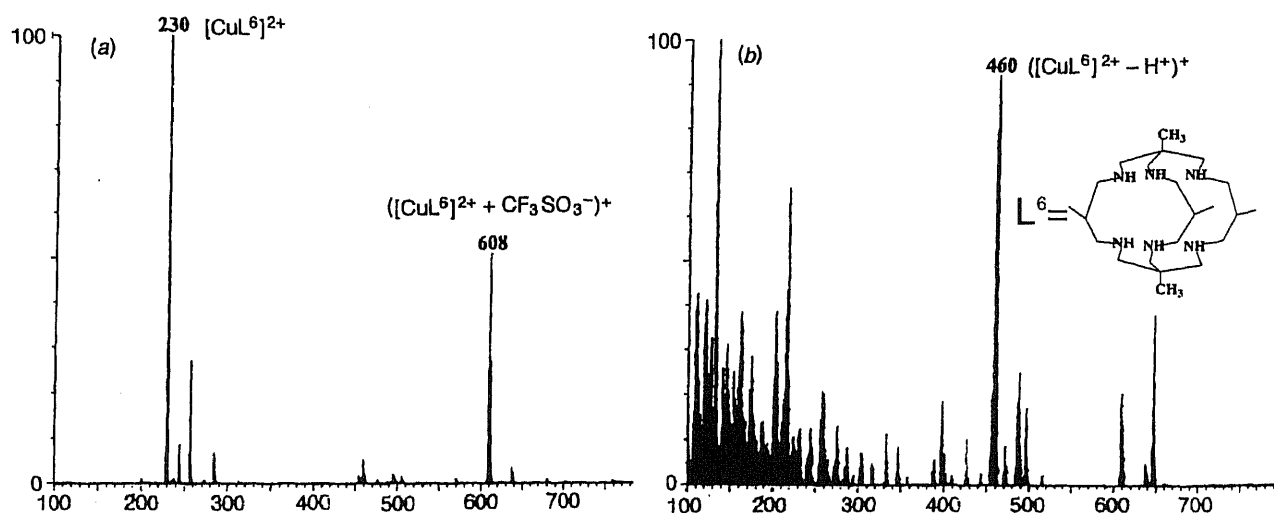


Fig.1 Mass Spectra of $[\text{CuL}^6][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$; (a) ESI (b) FAB

エレクトロスプレーのイオン化法¹⁰では、大気圧中金属キャピラリー（ノズル）を通じて試料溶液を噴霧する。このとき、ノズル先端に高電圧（約3kV）が印加されているため、この溶出液は荷電した液滴となる。そして、噴霧ガスである窒素と脱溶媒プレートの熱（一般に200℃に設定する）により、溶媒（一般に極性溶媒が用いられる；MeCN、MeOH等）が蒸発すると、液滴は十分に小さくなり、電気的反発力が表面張力を上回ると、液滴は一気に細分化される。この現象をクーロン爆発と言う。そして溶質分子に電荷が移り、イオン化される。（Fig. 2）

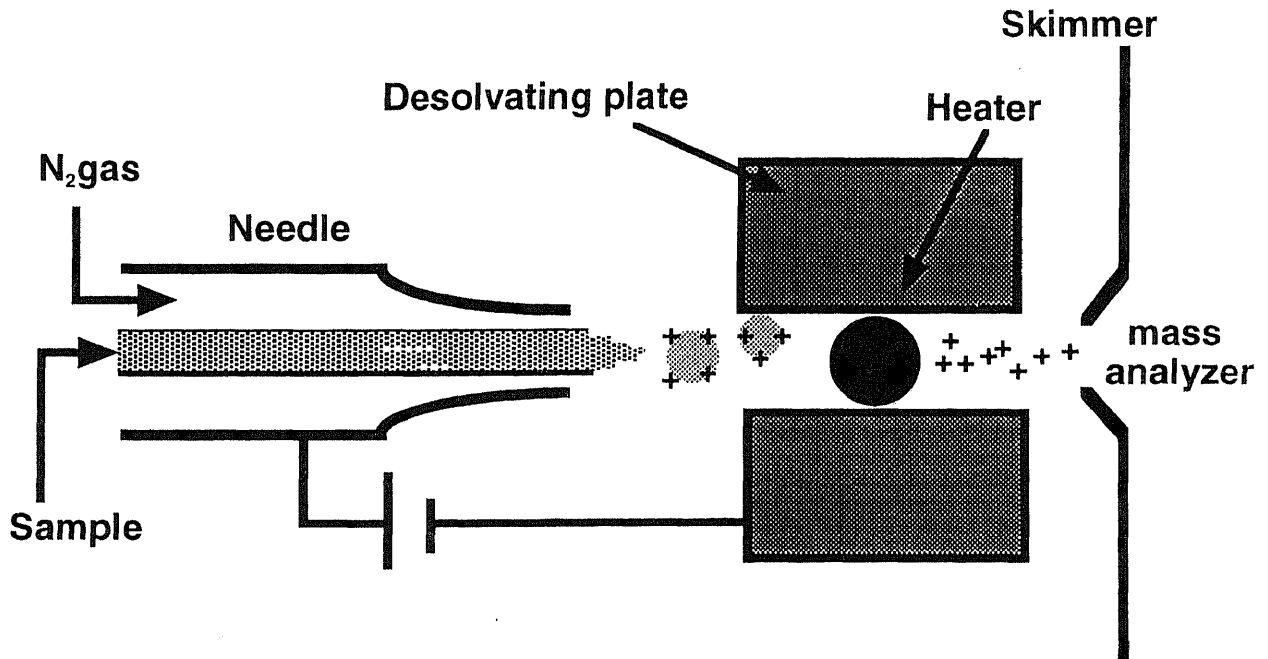


Fig.2 ESI-MSの模式図

Cold electrosprayの試作

Grignard試薬は大気や熱に不安定なため、通常条件におけるESI-MS測定では溶媒であるTHFが気化してしまい、Grignard試薬は分解する。その結果、Schlenk平衡構造のイオンを観測することができない。(4-2参照)そこで、Grignard試薬の分解を抑えるために、つまりTHFを気化させない手法として、Cold ESI-MSを試作した。これは、脱溶媒プレート温度を80℃に、また窒素ガスは冷却装置にて約-20℃に冷却したものである。

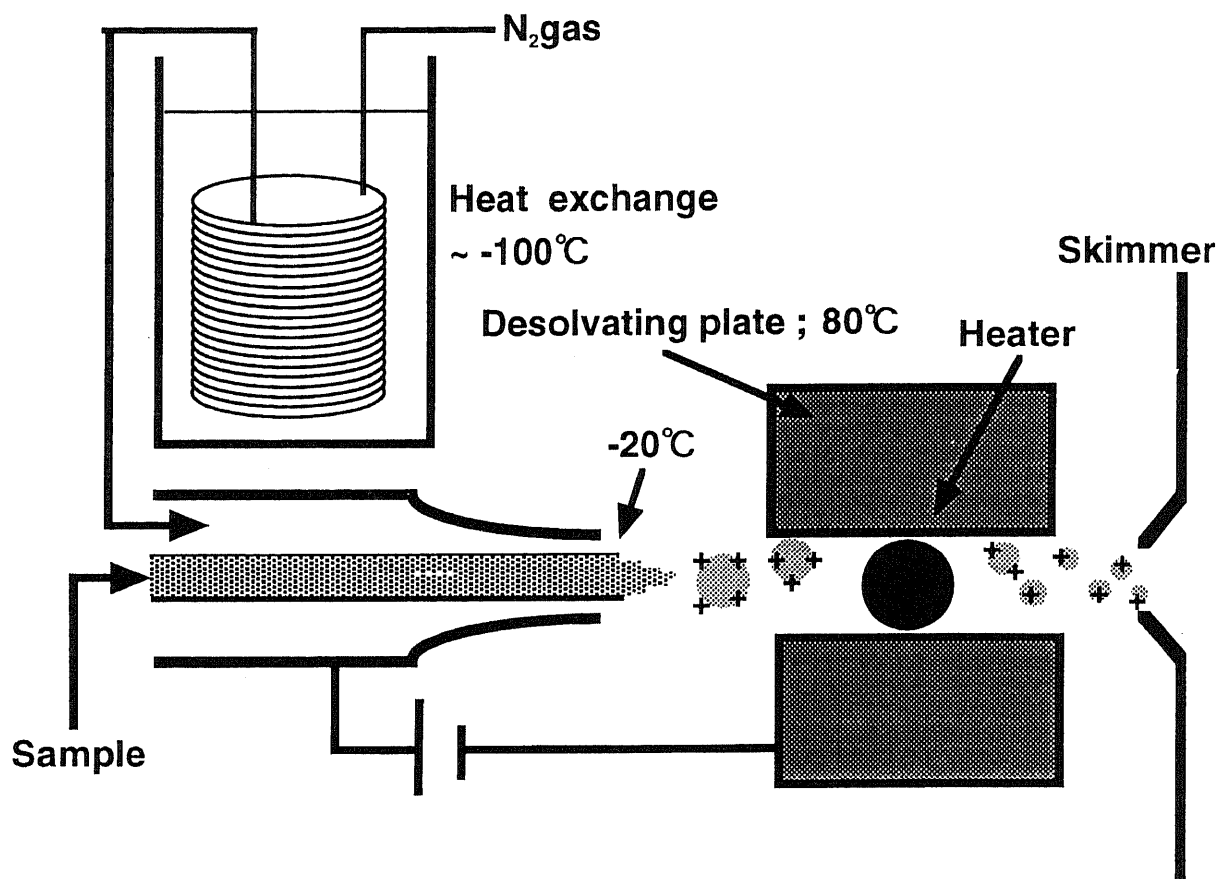


Fig.3 Cold ESI-MSの模式図

Cold ESI-MSによるGrignard試薬の構造解析

Fig.4、5に、MeMgClのTHF溶液のCold ESI-MSおよびMS/MSスペクトルを示す。

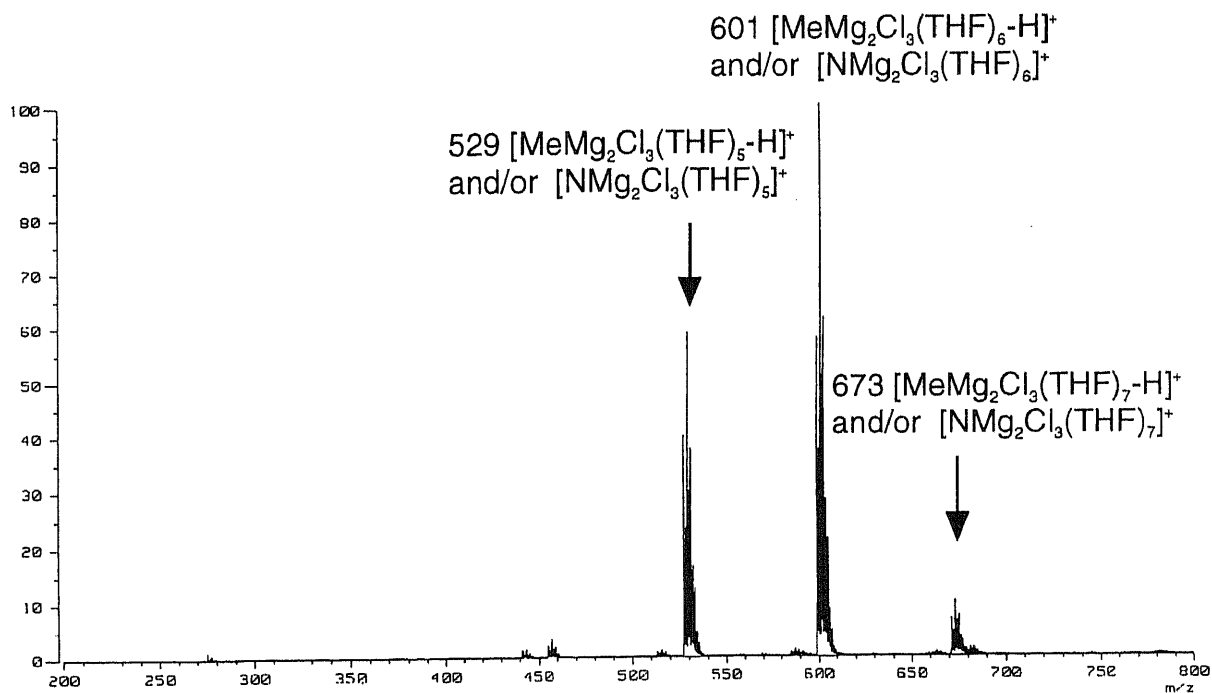


Fig.4 Cold ESI-MS Spectrum of MeMgCl

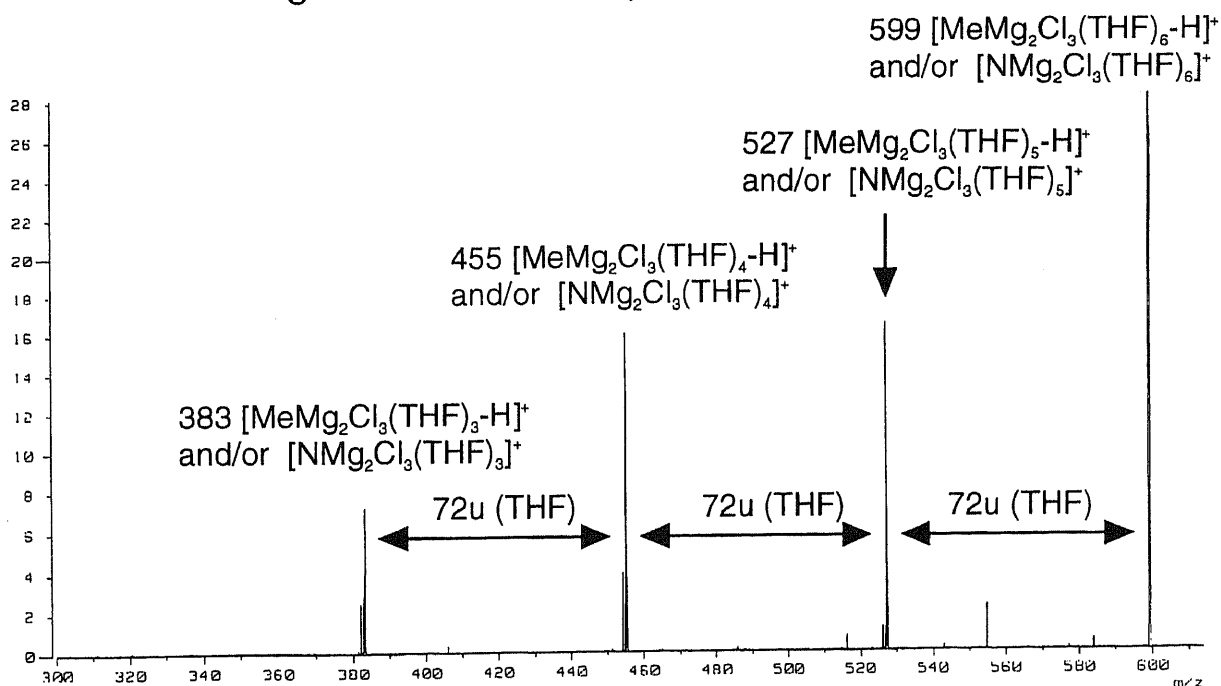


Fig.5 Cold ESI-MS/MS Spectrum of MeMgCl (m/z= 599)

MeMgClのCold ESI-MSを測定した結果、 $m/z = 529$ 、 601 、 673 の質量数を持つカチオン種が観測された (Fig.4)。さらに、 $m/z=599$ をプリカーサーイオンとし、MS/MS測定をしたスペクトルが、Fig.5である。Fig.5よりTHF ($m/z=72$) が1つずつ脱離したイオン ($m/z=383$ 、 455 、 527) が観測された。またネブライジングガスをアルゴンにすると、まったくイオン化しなかった。つまり窒素ガスがイオン化をアシストしていると思われる。以上より、これらのイオンは、3量体のSchlenk平衡構造の一部である $[\text{MeMg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_n\text{-H}]^+$ 、または窒素ガスと反応した $[\text{NMg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_n]^+$ であると推定した。尚、分解能1000では、 $[\text{MeMg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_n\text{-H}]^+$ ($m/z=601.2353$) と $[\text{NMg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_n]^+$ ($m/z=601.2227$) のイオンピークを区別することができないので、and/orと表示した。この質量数を区別するためには、理論的に分解能47698が必要である。

他のGrignard試薬のTHF溶液についてCold ESI-MSを測定したので、Fig.6に示す。

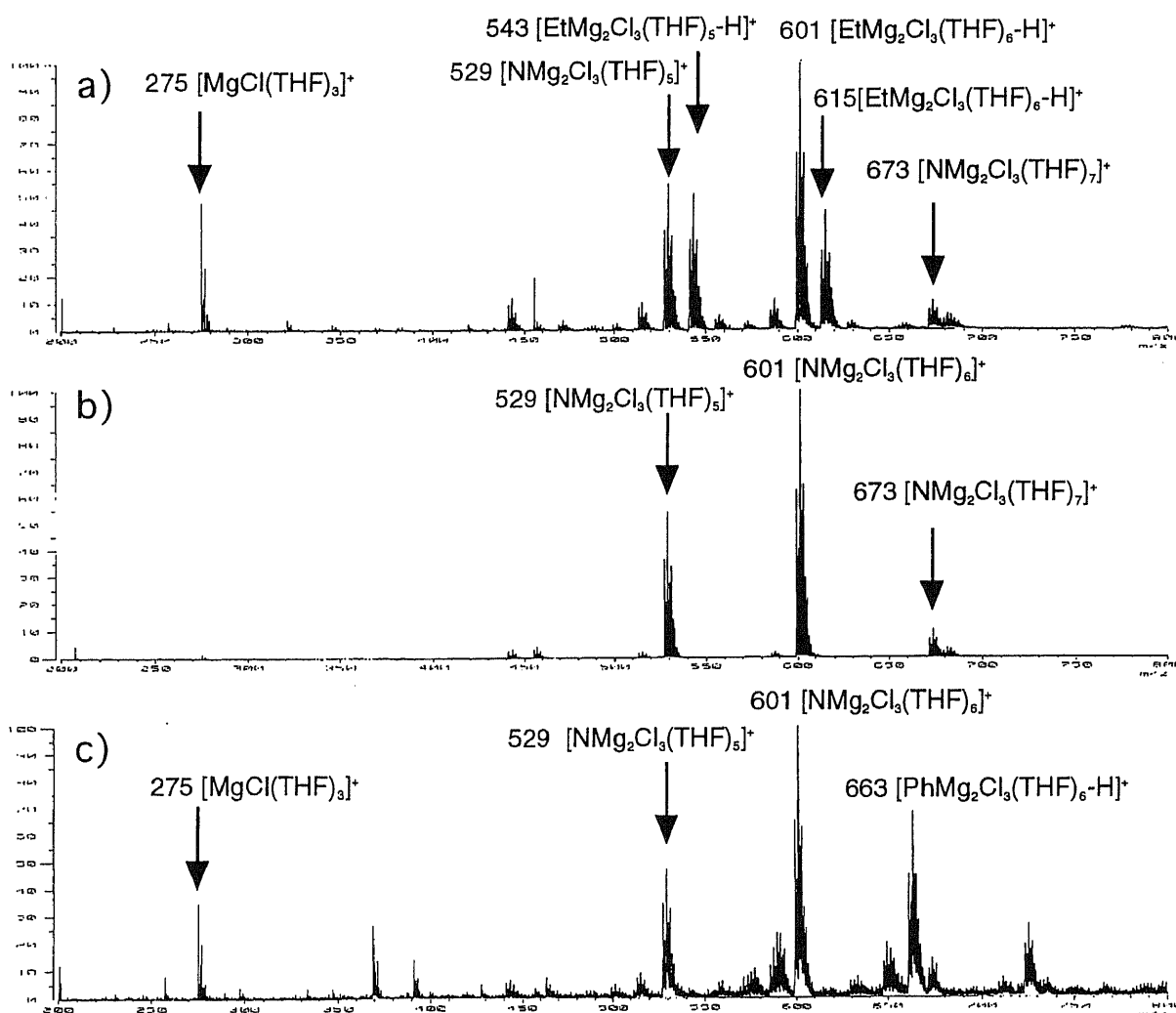


Fig.6 a), b), c)

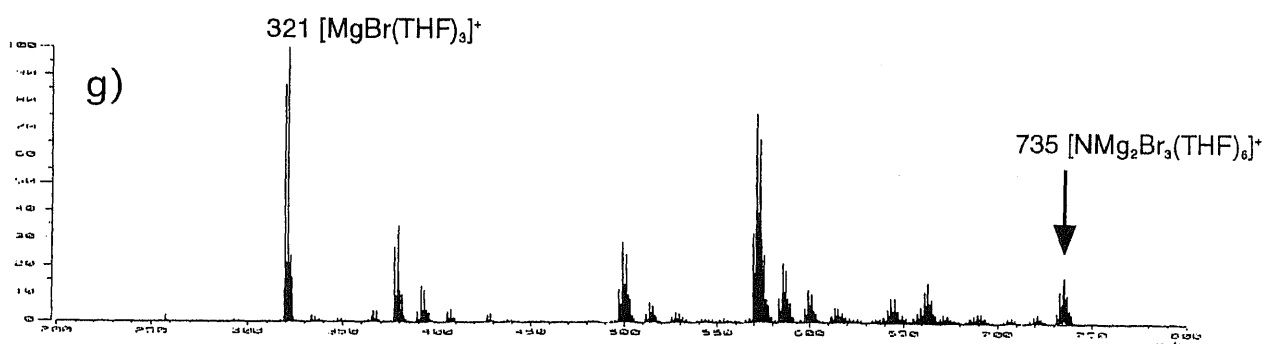
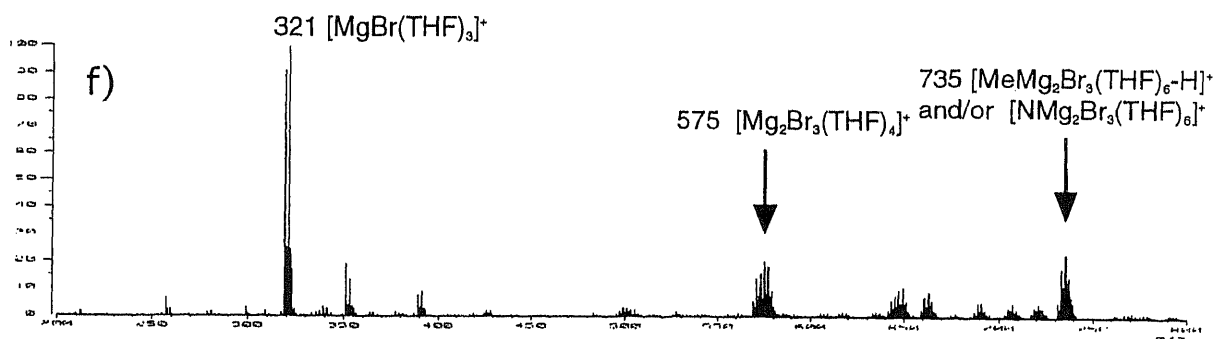
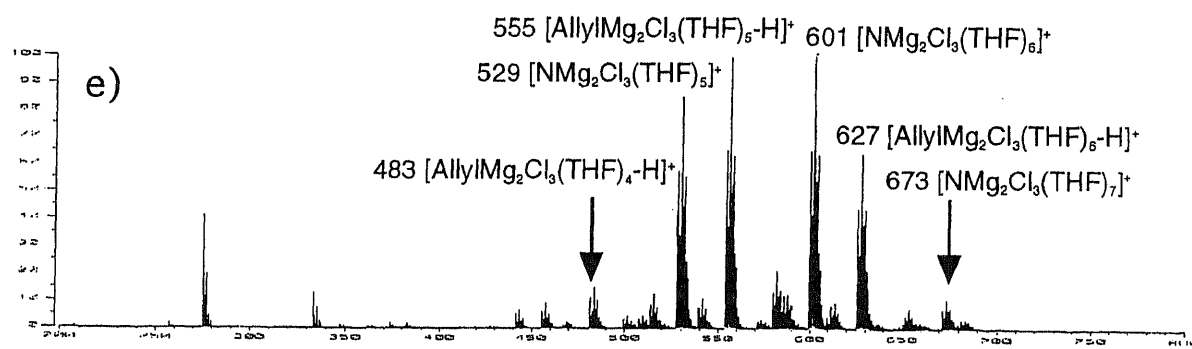
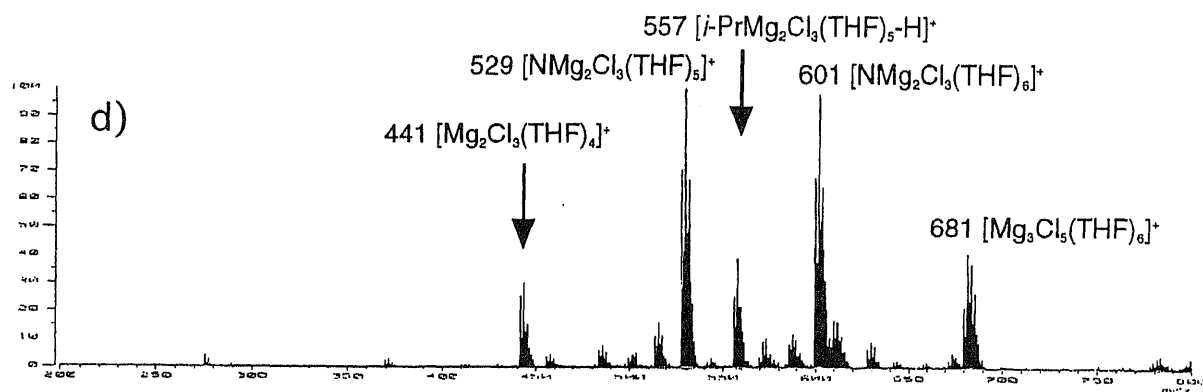
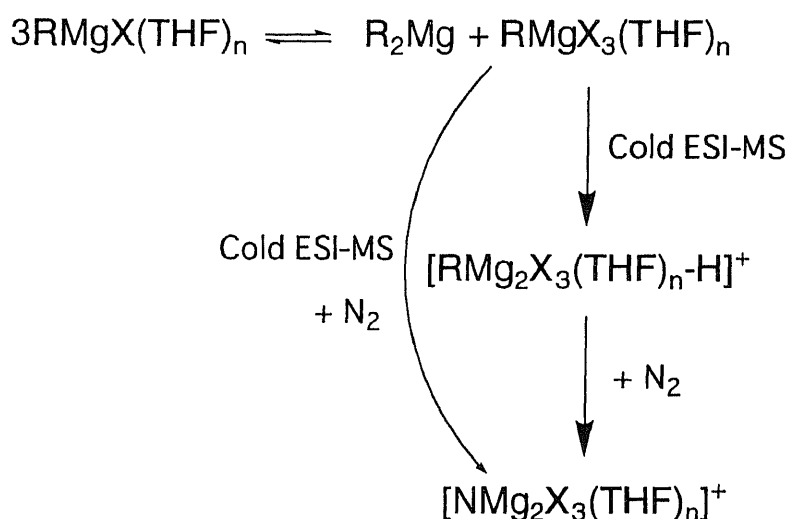


Fig.6 Cold ESI-MS Spectra of Grignard reagents
 a) EtMgCl, b) *t*-BuMgCl, c) PhMgCl, d) *i*-PrMgCl,
 e) AllylMgCl, f) MeMgBr, g) EtMgBr

EtMgCl (Fig.6a) 、 PhMgCl (Fig.6c) 、 *i*-PMgCl (Fig.6d) と AllylMgCl (Fig.6e) では、Schlenk平衡構造の一部である $[\text{RMg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_n\text{-H}]^+$ と、そのイオンと窒素ガスが反応した $[\text{NMg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_n]^+$ のイオンが両方観測できた。しかしながら、*t*-BuMgCl (Fig.6b) では、窒素ガスと反応したイオンピークしか観測できなかった。このことは、*t*-BuMgClは反応性が高いためであると考えられる。MeMgBr (Fig.6f) と EtMgBr (Fig.5g) では、Clを含むGrignard試薬と比べると分解しやすいため、ベースピークは MgBr_2 のクラスターイオンであったが、 $m/z = 735$ に Schlenk平衡構造由来のイオンと窒素ガスと反応したイオンを観測することができた。

以上まとめると、Cold ESI-MSで観測したGrignard試薬のTHF溶液中のイオンは、3量体のSchlenk平衡構造の一部であるイオン種 $[\text{RMg}_2\text{X}_3(\text{THF})_n\text{-H}]^+$ とそのイオンとネブライジングガスが反応したイオン種、 $[\text{NMg}_2\text{X}_3(\text{THF})_n]^+$ であった。(Scheme 2)



Scheme 2

X線結晶解析

Fig.7~11にTHF溶液のGrignard試薬の分子構造を示す。尚、Grignard試薬は、THF溶液のMeMgCl、EtMgBr、*i*-PrMgCl、AllylMgCl、PhMgCl、PhMgBr (Aldrich)、*t*-BuMgCl (東京化成) の7種類を用いた。アルゴン置換したシュレンク管にTHF溶液のGrignard試薬を約5ml入れる。濃度が約5Mに濃縮するまで、THFを気化させる。その溶液にヘキサンを0.5ml加え、単結晶を得た。この単結晶を、瞬間冷凍(100K)により分解することなく、ゴニオメーターヘッドに取り付け、測定を行った。

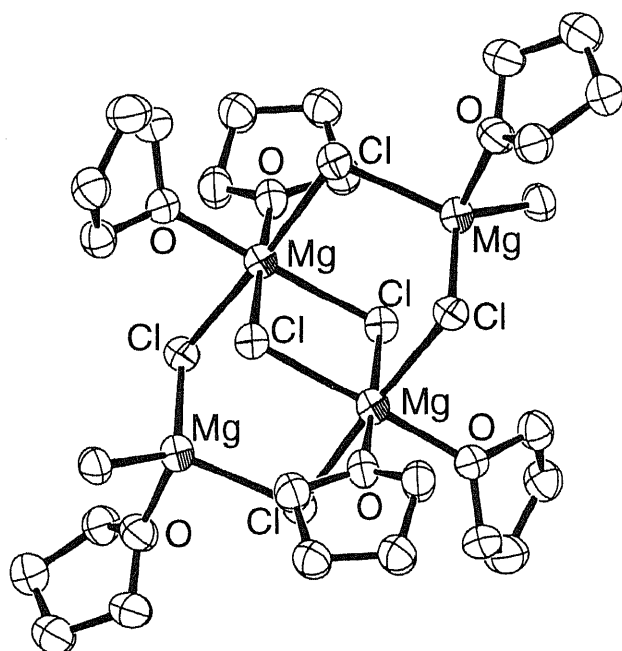
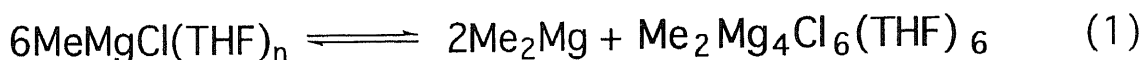


Fig.7 Molecular Structure of MeMgCl in THF

Crystal data: $\text{Me}_2\text{Mg}_4\text{Cl}_6(\text{THF})_6$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Mg}_2$)₂ = 772.64; Triclinic, P-1;
 $a = 10.553(9)$, $b = 10.88(1)$, $c = 10.01(1)$ Å, $\alpha = 111.08(5)$, $\beta = 97.32(3)$,
 $\gamma = 61.96(8)^\circ$, $V = 945(2)$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.358$ g/cm³, $\mu = 5.55$ cm⁻¹, No.
 unique reflctns 2853, $R = 0.090$, $R_w = 0.152$, GOF = 1.80

迅速X線結晶解析の結果、THF溶液のMeMgClの分子構造は、 $\text{Me}_2\text{Mg}_4\text{Cl}_6(\text{THF})_6$ であり、これは6量体のSchlenk平衡の一部である。尚、Fig.7では水素原子は示していない。(以下、同様)



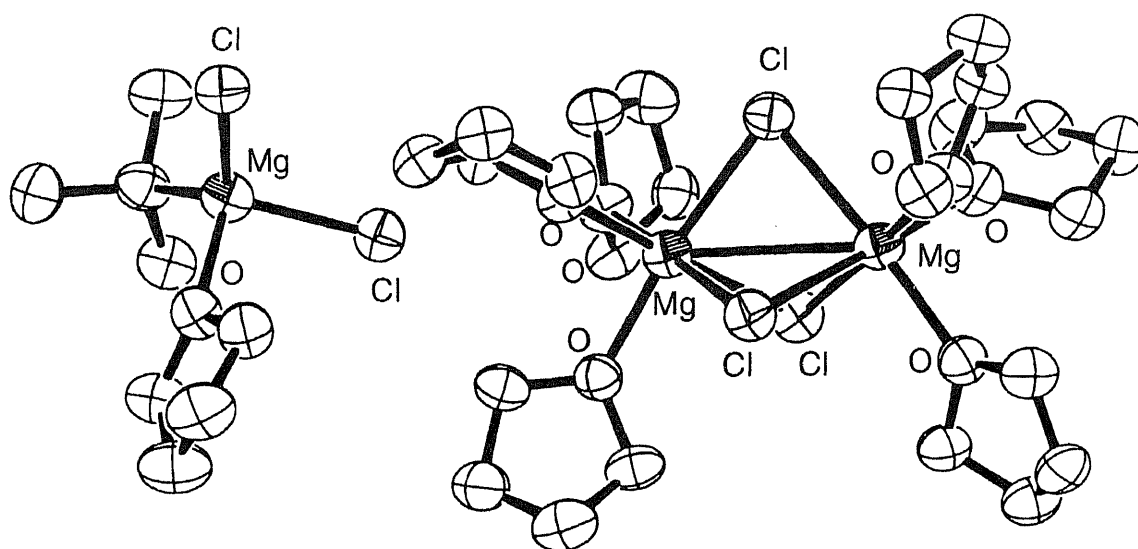
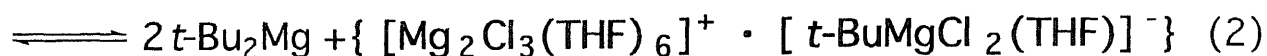


Fig.8 Molecular Structure of *t*-BuMgCl in THF

Crystal data: $t\text{-BuMg}_3\text{Cl}_5(\text{THF})_7$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{65}\text{O}_7\text{Cl}_5\text{Mg}_3$) = 812.04; Triclinic, P-1;
 $a = 14.99(1)$, $b = 15.829(6)$, $c = 9.39(1)$ Å, $\alpha = 96.65(5)$, $\beta = 105.989(7)$,
 $\gamma = 93.54(5)^\circ$, $V = 2117(2)$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.273\text{g/cm}^3$, $\mu = 4.26\text{cm}^{-1}$, No.
 unique reflctns 6004, $R = 0.092$, $R_w = 0.146$, GOF = 1.81

THF溶液の*t*-BuMgClの分子構造は、カチオン種 $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_6]^+$ とアニオン種 $[\text{t-BuMgCl}_2(\text{THF})]^-$ を含む新規構造であり、5量体のSchlenk平衡の一部である。

$5t\text{-BuMgCl}(\text{THF})_n$



またこのカチオン種には、Mg-Mg間に結合があり、その距離は $3.182(3)$ Åであり非常に短い結合距離である。

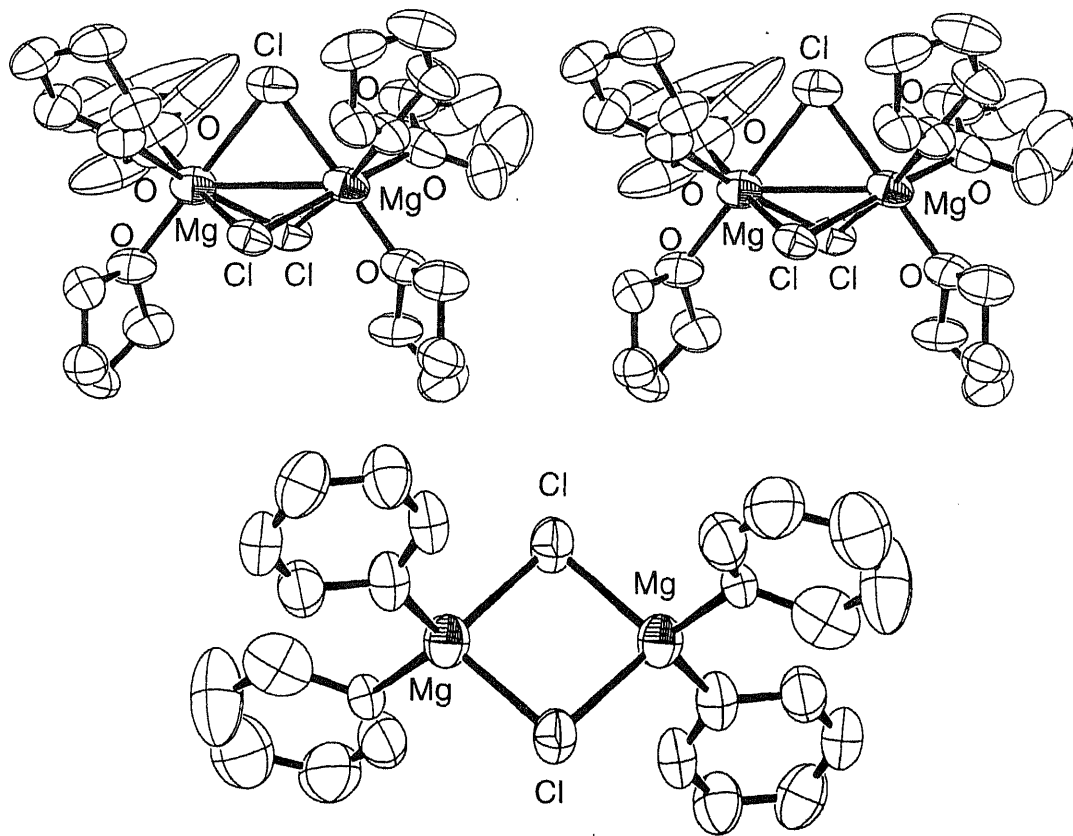
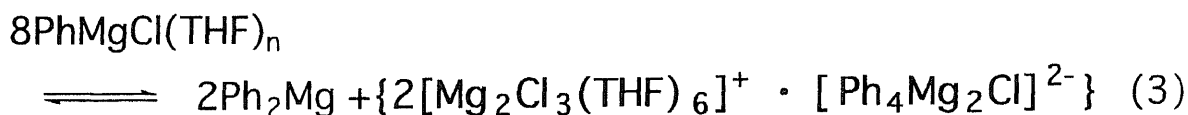


Fig.9 Molecular Structure of PhMgCl in THF

Crystal data: $\text{Ph}_4\text{Mg}_6\text{Cl}_8(\text{THF})_{12}$ ($\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{O}_{12}\text{Cl}_8\text{Mg}_6$) = 1603.16; Triclinic, P-1; $a = 13.326(7)$, $b = 13.36(1)$, $c = 13.30(2)$ Å, $\alpha = 109.96(6)$, $\beta = 113.04(4)$, $\gamma = 85.75(4)^\circ$, $V = 2043(3)$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.303\text{g/cm}^3$, $\mu = 3.77\text{cm}^{-1}$, No. unique reflctns 5493, $R = 0.115$, $R_w = 0.181$, GOF = 3.25

THF溶液のPhMgClの分子構造は、カチオン種 $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_6]^+$ が2分子とアニオン種 $[\text{Ph}_4\text{Mg}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ を含む新規構造であり、これは8量体のSchlenk平衡の一部である。



また*t*-BuMgCl同様、このカチオン種には、Mg-Mg間に結合があり、その距離は3.156(5) Åであり非常に短い結合距離であった。ちなみに、アニオン種のMg-Mg間の距離は、3.525(7) Åである。

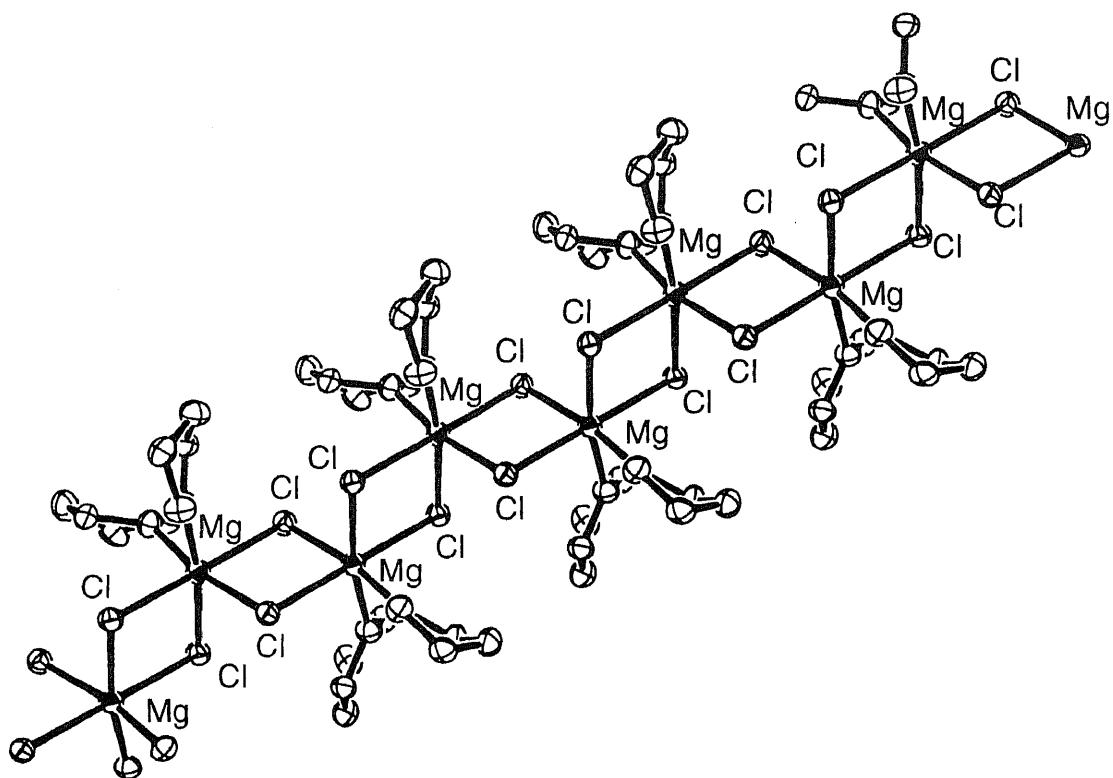
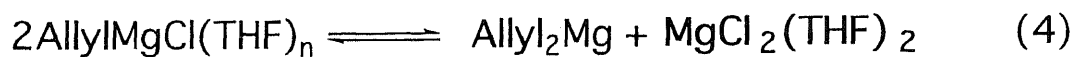


Fig.10 Molecular Structure of AllylMgCl in THF

Crystal data: $\text{Mg}_2\text{Cl}_4(\text{THF})_4$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Mg}_2$) = 478.85; Monoclinic, $P2_1/c$; $a = 6.617(1)$, $b = 20.49(2)$, $c = 16.858(6)$ Å, $\beta = 93.547(5)^\circ$, $V = 2281(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.394\text{g/cm}^3$, $\mu = 5.91\text{cm}^{-1}$, No. unique reflctns 2828, $R = 0.079$, $R_w = 0.133$, GOF = 1.78

THF溶液のAllylMgClの分子構造は、 $\text{Mg}_2\text{Cl}_4(\text{THF})_4$ の無限構造であり、これは、2量体のSchlenk平衡の一部である。



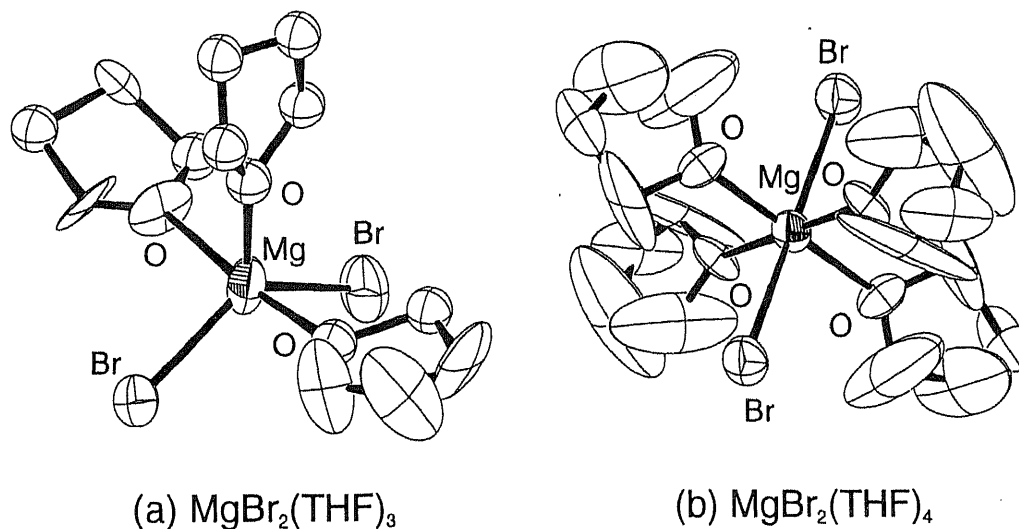
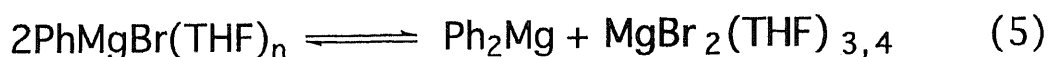


Fig.11 Molecular Structure of PhMgBr in THF

Crystal data; (a) $\text{MgBr}_2(\text{THF})_3$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Br}_2\text{Mg}$) = 400.43; Monoclinic, Cc; $a = 12.180(5)$, $b = 12.09(1)$, $c = 12.381(5)$ Å, $\beta = 114.77(1)^\circ$, $V = 1655(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.607\text{g/cm}^3$, $\mu = 4.94\text{cm}^{-1}$, No. unique reflctns 1354, $R = 0.099$, $R_w = 0.125$, GOF = 3.59, (b) $\text{MgBr}_2(\text{THF})_4$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Br}_2\text{Mg}$) = 472.54; Monoclinic, $P2_1/n$; $a = 7.811(1)$, $b = 7.799(9)$, $c = 17.04(5)$ Å, $\beta = 90.02(7)^\circ$, $V = 1038(2)$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.512\text{g/cm}^3$, $\mu = 3.96\text{cm}^{-1}$, No. unique reflctns 1329, $R = 0.137$, $R_w = 0.224$, GOF = 3.19,

THF溶液のPhMgBrの分子構造は、 $\text{MgBr}_2(\text{THF})_3$ と $\text{MgBr}_2(\text{THF})_4$ であり、これは、2量体のSchlenk平衡の一部である。



また、THF溶液のEtMgBrの分子構造は、 $\text{MgBr}_2(\text{THF})_4$ であった。THF溶液の*i*-PrMgClは単結晶化しなかった。

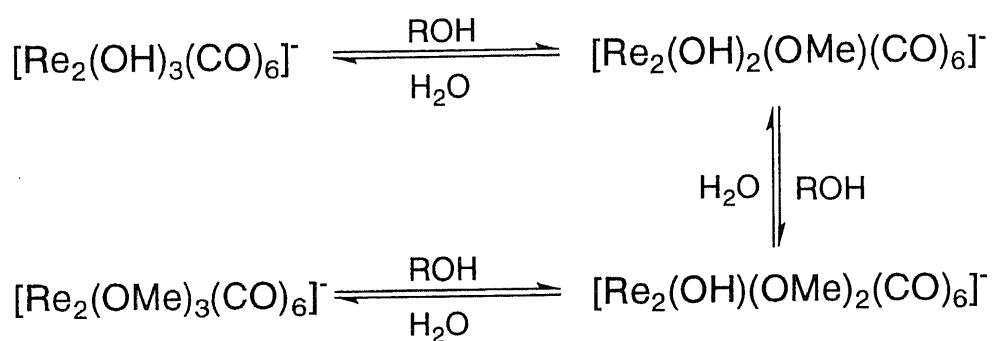
以上、迅速X線結晶解析によるGrignard試薬の分子構造の結果をまとめると、すべてSchlenk平衡の一部であり、いままで解明されなかった5量体 (*t*-BuMgCl)、6量体 (MeMgCl) と8量体 (PhMgCl) 由来の新規分子構造を解析することができた。また、5量体と8量体由来の分子構造には、Mg-Mg結合を有するカチオン種 $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_6]^+$ が含まれていた。

考察

溶液中におけるSchlenk平衡の検討

Cold ESI-MSで観測したGrignard試薬のカチオン $[RMg_2X_3(THF)_n-H]^+$ と、迅速X線結晶解析により決定した分子構造、 $Me_2Mg_4Cl_6(THF)_6$ 、 $t-Bu_2Mg_4Cl_6(THF)_6$ 、 $\{[Mg_2Cl_3(THF)_6]^+ \cdot [t-BuMgCl_2(THF)]\}$ と $\{2[Mg_2Cl_3(THF)_6]^+ \cdot [Ph_4Mg_2Cl_2]^{2-}\}$ はすべてSchlenk平衡構造の一部であるが、これらのイオンの組成および分子構造が、溶液中のGrignard試薬の組成および分子構造を反映していることは確実である。

このことは最近のESI-MSの研究において支持されている。例えば、レニウムのカルボニル錯体の場合である。 $[Re_2(\mu-OH)_3(CO)_6]^-$ のアセトニトリル溶液にMeOHを数滴加えると、Scheme4のような平衡になる。



Scheme 4

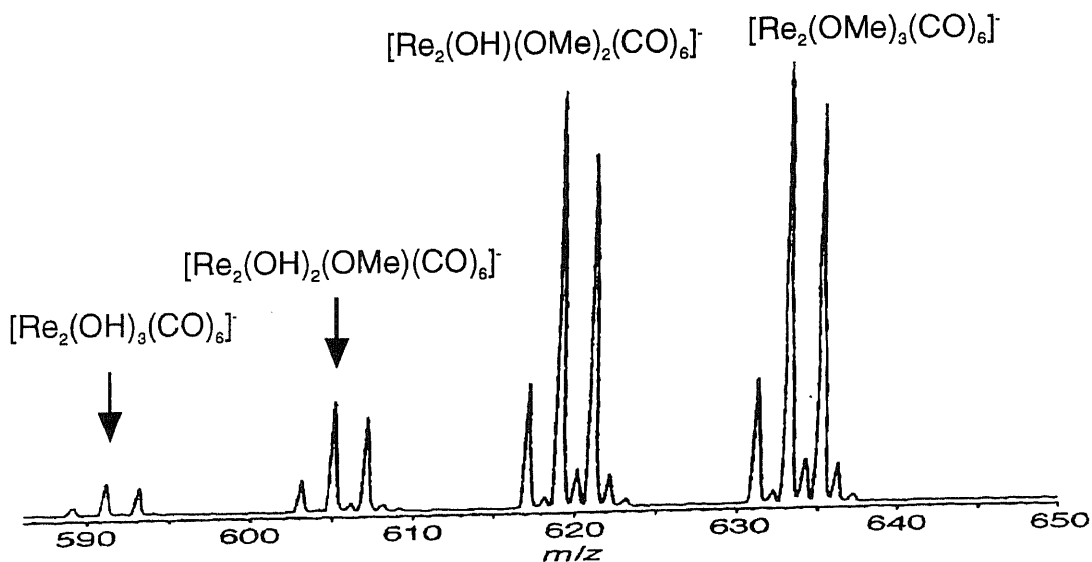


Fig.12 Negative ESI-MS Spectrum of $[Re_2(OH)_3(CO)_6]^-$ in MeCN , 10 min after addition of MeOH

C. Jiangらは、この平衡をESI-MSで観測したと報告している。(Fig.12)¹¹

また、我々の研究による自己集合のよって生成したPd錯体においても同様である。
(Scheme 5)

水溶液中で生成したこの3量体の自己集合錯体をアセトニトリルに溶解した直後、¹H-NMRで観測すると、非常に複雑なスペクトルである。1日後、その溶液中の構造を¹H-NMRで観測すると、対称性の良い化合物が自己集合し、構造の異なった化合物が形成したと思われる。(Fig. 13)

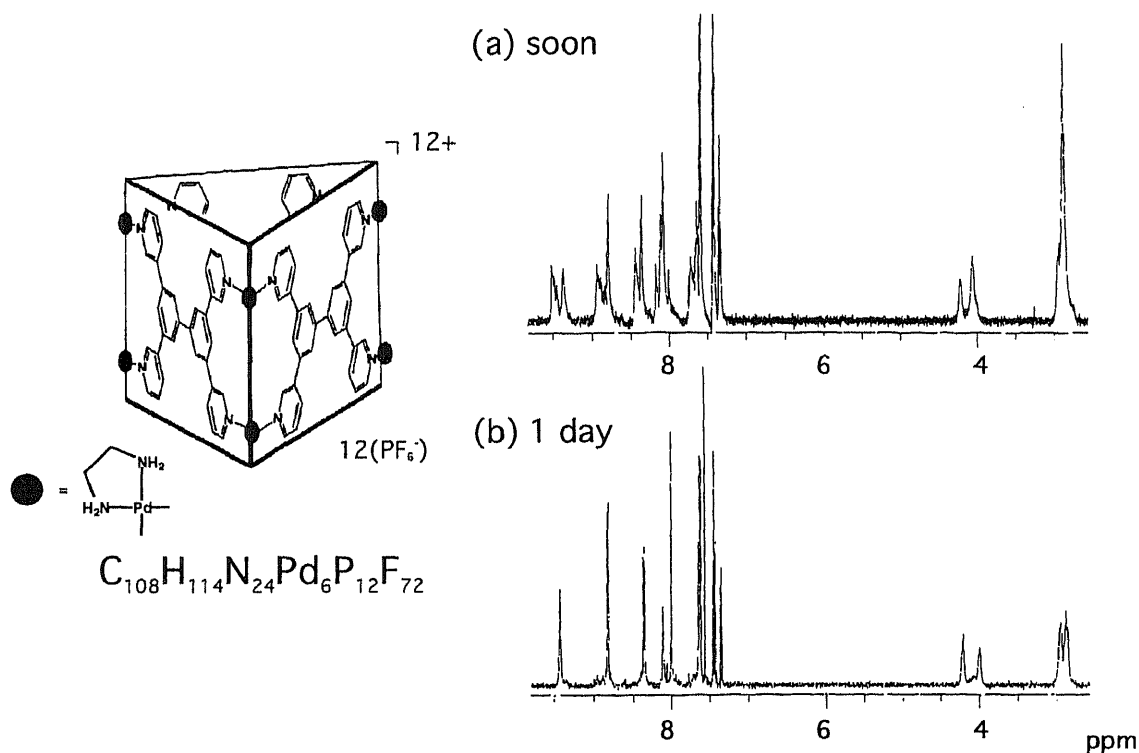


Fig.13 ¹H-NMR Spectra of $C_{108}H_{114}N_{24}Pd_6P_{12}F_{72}$ in CD_3CN ,
(a) soon after solution of CD_3CN , (b) 1 day

しかしながら¹H-NMRでは、これ以上この再自己集合化のメカニズムおよび生成物について解析することは困難である。そこで今回試作したCold ESI-MSによって、このメカニズムを解析した。(Fig. 14, Scheme 6)

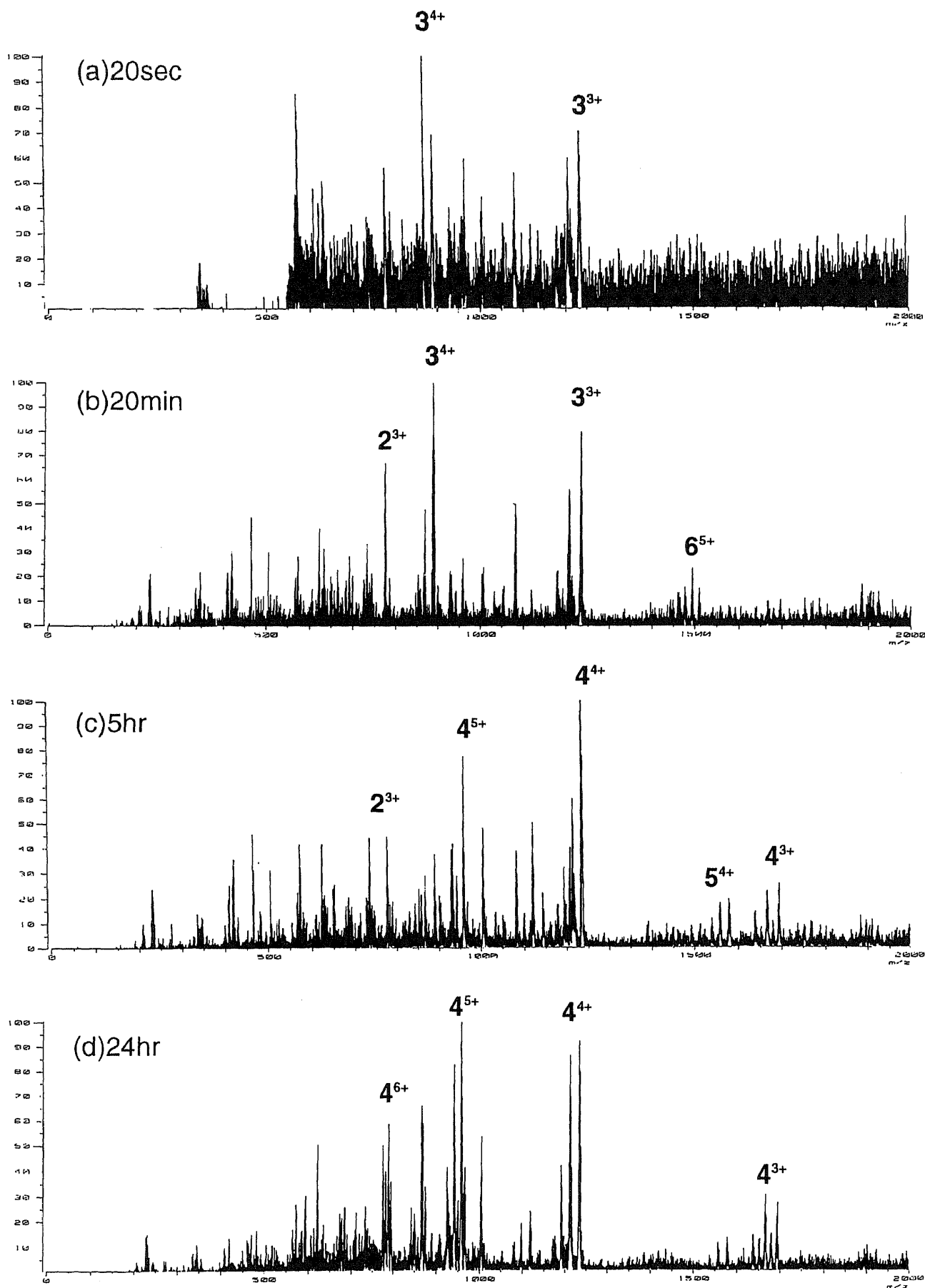
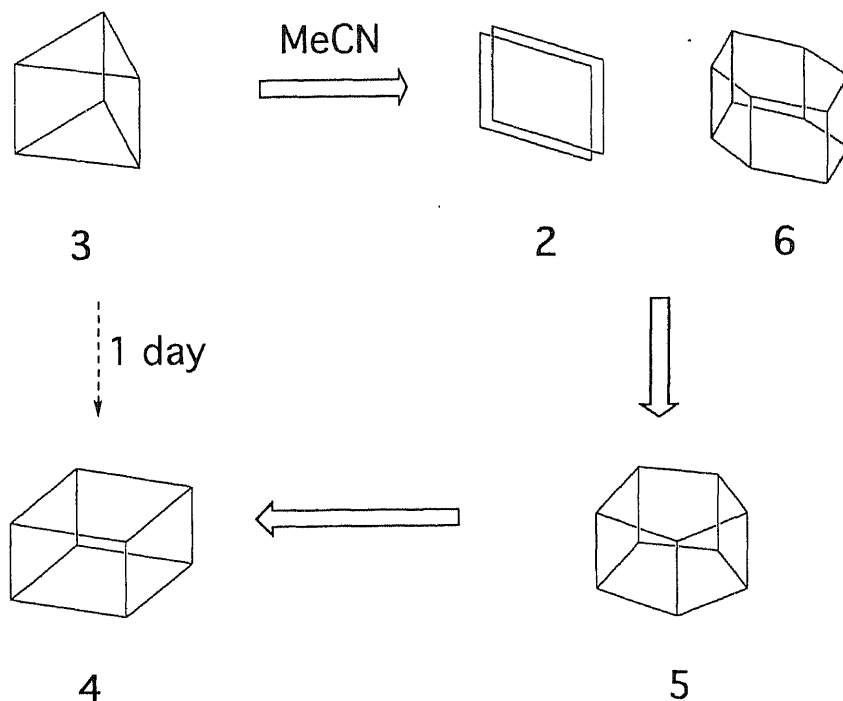


Fig.14 Cold ESI-MS Spectra, (a) 20sec (b) 20min (c) 5hr (d) 24hr after solution of MeCN



Scheme 6

以上のように、3量体の自己集合錯体をアセトニトリルに溶解すると、瞬間的に2量体と6量体の錯体が自己集合し、その後5量体の錯体が自己集合する。溶解してから1日後、4量体の自己集合錯体を形成したことをCold ESI-MSで観測できた。つまり、NMRで観測される溶液中の構造とCold ESI-MSで観測されるイオンは同一の構造であり、Cold ESI-MSで観測されるイオンは、電荷を与える前の溶液中の構造を反映していると思われる。

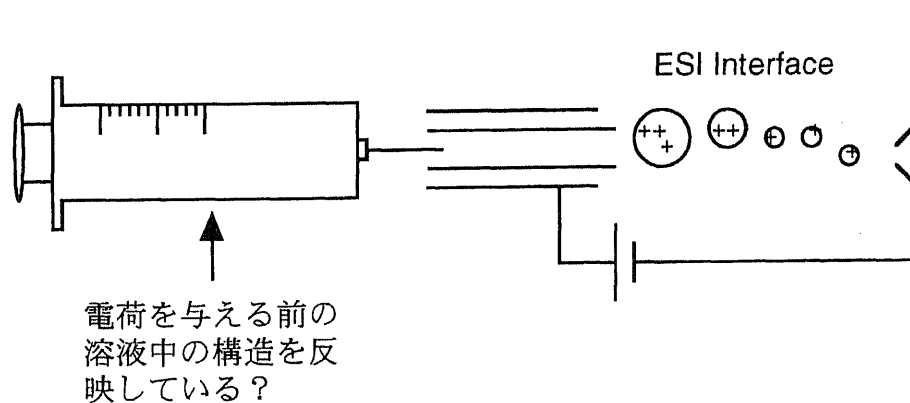


Fig.15

以上のことより、約0.1mMのTHF溶液のGrignard試薬の構造は、3量体のSchlenk平衡構造の一部である $\text{RMg}_2\text{X}_3(\text{THF})_n$ であると推定できる。

Cold ESI-MSとConventional ESI-MSの比較

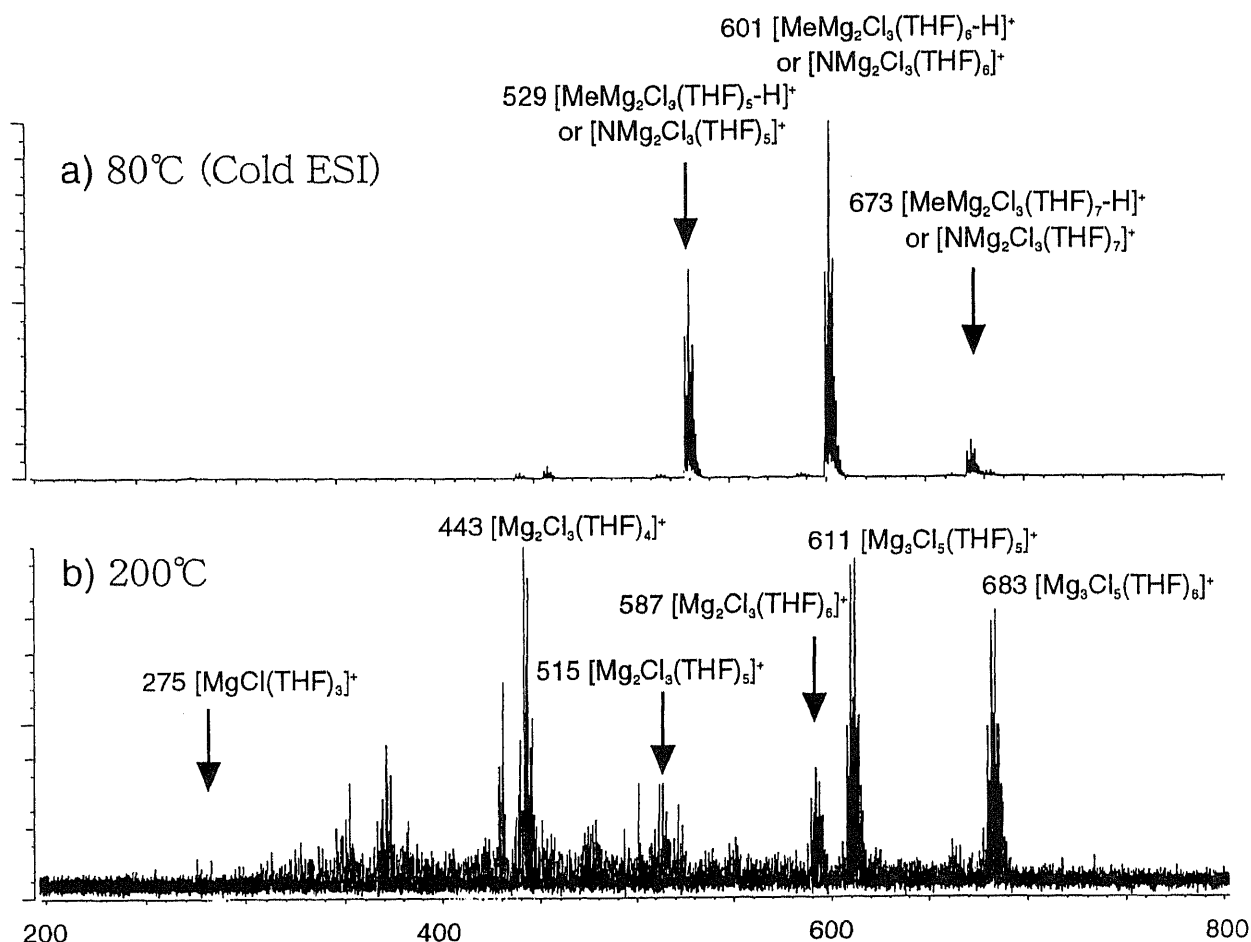
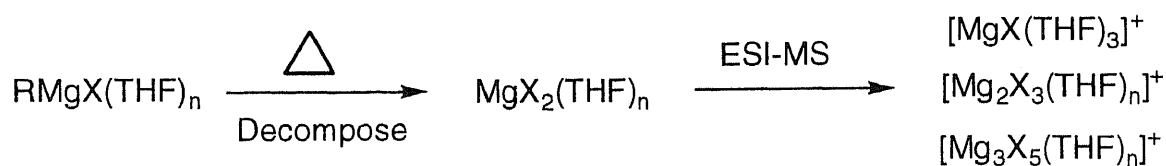


Fig.16 ESI-MS Spectrum of MeMgCl ;
 a) Cold ESI (Desolvating Plate Temp. = 80°C)
 b) Conventional ESI (Desolvating Plate Temp. = 200°C)

Fig.16より、Cold ESI-MSで観測されたTHF溶液のMeMgClのイオンは、Schlenk平衡構造の一部であったのに対し、Conventional ESI-MSで観測されたイオンは MgCl₂のクラスターイオンであった。これは、脱溶媒プレート温度を高く設定すると溶媒であるTHFが気化し、その結果Grignard試薬は大気と接するため分解してしまうことに起因する。(Scheme 3)



Scheme 3

また自己集合Pt錯体¹²の構造解析においても、Cold ESI-MSが有効であった。

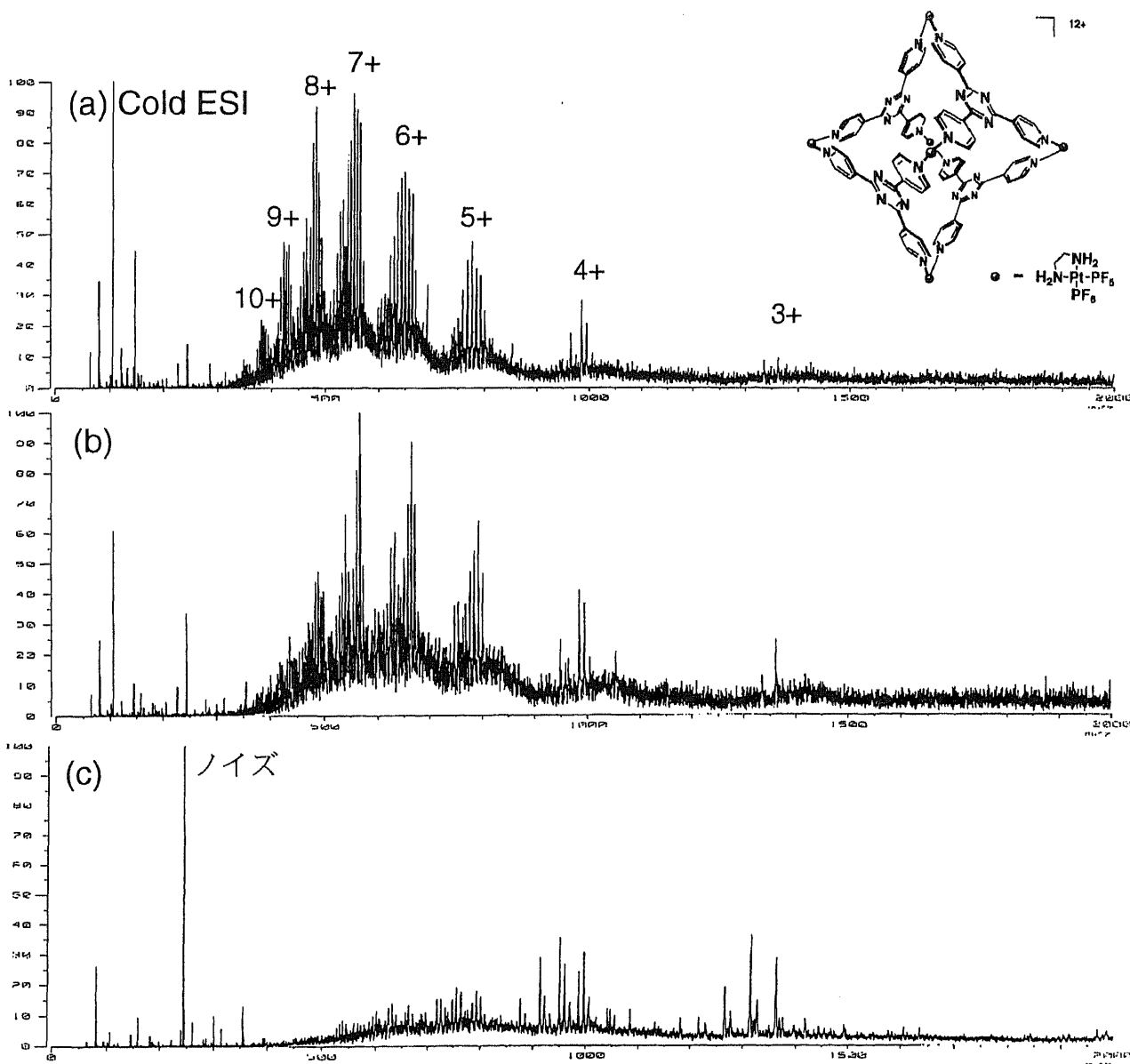


Fig.17 ESI-MS Spectrum of Pt Complex ($C_{84}H_{96}F_{72}N_{36}P_{12}Pt_6$, F.W.=4519.98)、脱溶媒プレート温度(a) 15°C (Cold ESI) (b)100°C (c) 200°C

Fig.17より、脱溶媒プレート温度を下げるとイオン化効率が上がり、そして多価イオンを生成しやすくなる。またその時のイオンは、溶媒が多数付加した $[M-n(PF_6^-)+xAN]^{n+}$ であった。

以上のことより、ESI-MSは溶媒の蒸発を促進しないとイオン化しない¹⁰とされているが、熱に不安定な有機金属および錯体の構造解析の場合、今回試作した溶媒蒸発を抑えるCold ESI-MSが非常に有効であることがわかった。

[M+N][±]イオン種について¹³

THF溶液のGrignard試薬のCold ESI-MSで、ネブライジングガスである窒素が原子窒素として付加し、 $[\text{NMg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_n]^+$ ($n=5\sim 7$)でイオン化することが示唆された。(Section 2-3) ここで、このイオン化を証明するために、有機溶媒のESI-MSより討を行った。

まず始めに、Fig.18にて、THF、ジエチルエーテル、n-ヘキサンとシクロヘキサンESI-MSスペクトルを説明する。

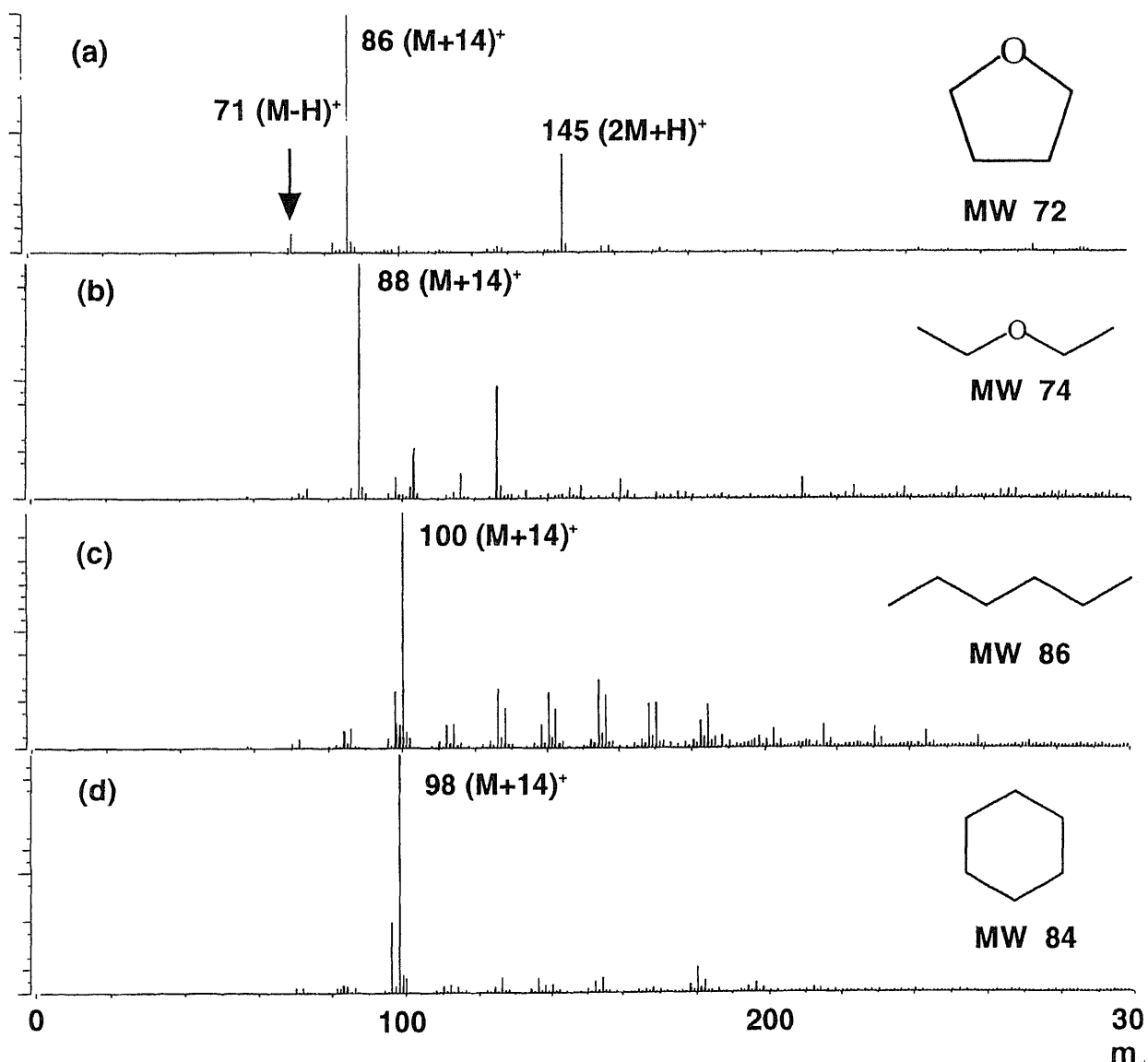


Fig.18 ESI-MS Spectra of Solvent; (a) THF, (b) Diethylether (c) n-Hexane, (d) Cyclohexane; Needle Voltage (5kV), Needle Current (>20000nA), Resolution (2000)

これらの4種の無極性有機溶媒のESI-MSを測定すると、 $[M+14]^+$ が観測された。このような現象は、 SP^3 の炭素を持つ無極性有機溶媒に対してのみ起こる。またネブライジングガスをアルゴンにすると、 $[M+14]^+$ のイオンは観測されなかった。またTHFのESI-MS (Fig.13a) では、 $[THF-H]^+$ ($m/z=71$) および $[2THF+H]^+$ ($m/z=145$) が観測された。そこで $[THF-H]^+$ と $[2THF+H]^+$ の質量数で、分解能5000にて $m/z=86$ の質量数を校正した結果、86.0604 ($C_4H_8NO = 86.0606$, $[THF+N]^+$)であり、 $[THF+N]^+$ の可能性が支持された。

そこでこの14amuが、ネブライジングガスである窒素ガスのNなのか、それともそれらの有機溶媒のフラグメントである CH_2 かを明らかにするため、次に重水素化溶媒のESI-MSを測定した。

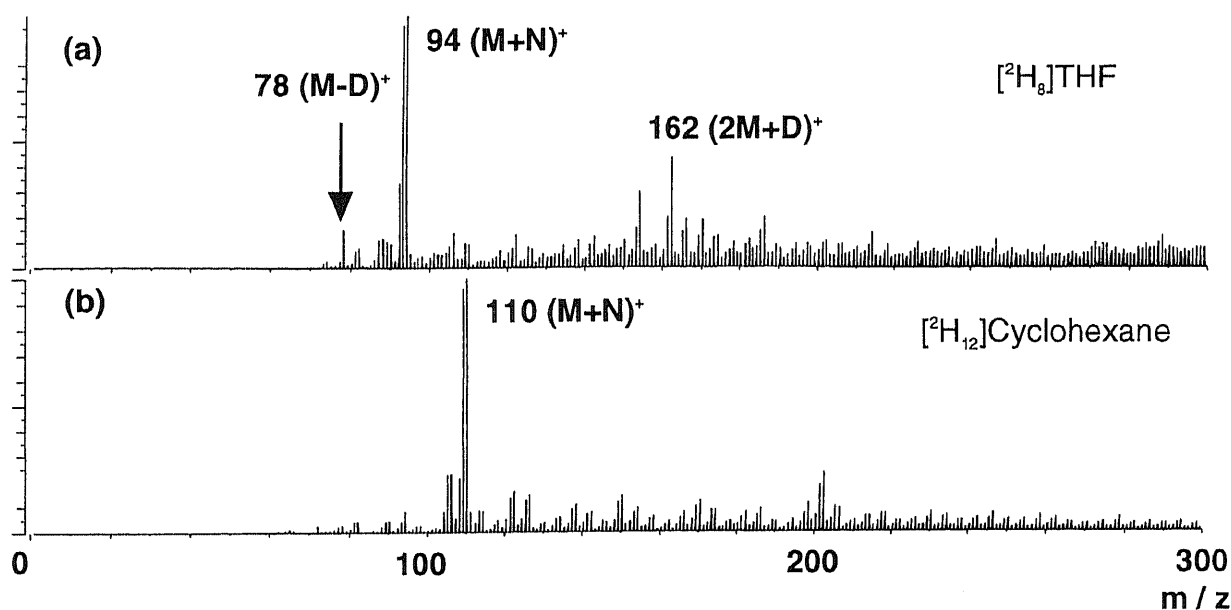


Fig.19 ESI-MS Spectra of Solvent; (a) $[^2H_8]THF$,
(b) $[^2H_{12}]Cyclohexane$

Fig.20より、重水素化溶媒のESI-MSを測定しても $[M+14]^+$ が観測された。このことから明らかに、 CH_2 が付加してイオン化したのではなく、ネブライジングガスである窒素が原子状窒素として付加し、イオン化したことが分かった。

さらに、原子状窒素が付加することを証明するために、ネブライジングガスに同位体ガスである $^{15}N_2$ を用いて、Fig.13で示した4種の有機溶媒についてESI-MSを測定した。

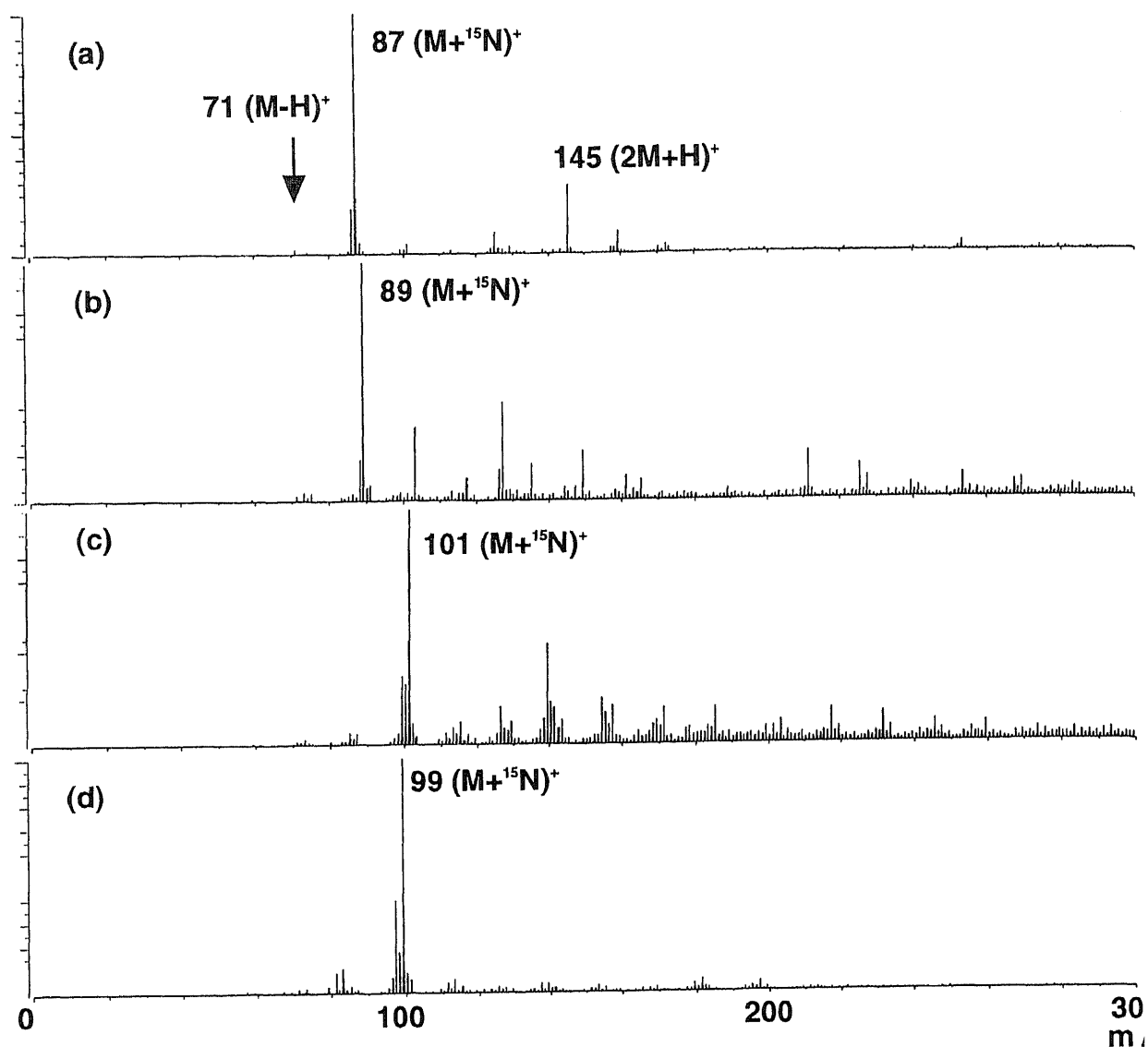


Fig.20 ESI-MS Spectra of Solvent using $^{15}\text{N}_2$ as Nebulizing Gas; (a) THF, (b) Diethylether (c) n-Hexane, (d) Cyclohexane

Fig.20より、 $[\text{M}+15]^+$ のイオンが観測され、明らかに原子状窒素 ($^{15}\text{N}^+$) が付加していることが分かった。この時THFのESI-MS (Fig.20a) にて、 $[\text{THF}-\text{H}]^+$ ($m/z=71$) および $[2\text{THF}+\text{H}]^+$ ($m/z=145$) も同時に観測された。

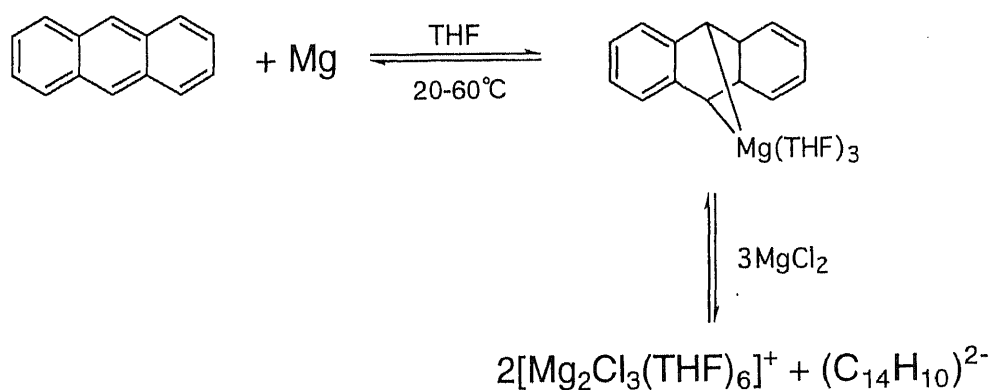
以上の結果より、エレクトロスプレー条件下でネブライジングガスである窒素が原料として付加することが証明できた。しかしながら、この窒素原子がコバレントに結合しているのか、それともクラスターであるのかは、この実験からは証明できなかった。

[Mg₂Cl₃(THF)₆][±]イオン種について

迅速X線結晶解析より決定した *t*-BuMgCl および PhMgCl の分子構造には、[Mg₂Cl₃(THF)₆]⁺ のカチオン種が存在していた。しかしながらこのカチオン種は、P. Sobota¹⁴ (Scheme 6) および B. Bogdanovic¹⁵ (Scheme 7) によって他の系においてすでに報告されている。



Scheme 7



Scheme 8

また[Mg₂Cl₃(THF)₆]⁺には、非常に短いMg-Mg結合があり、それらの距離は3.156(5)Å (PhMgCl) と3.182(3)Å (*t*-BuMgCl) であった。一方、PhMgClの分子構造中のアニオン種[Ph₄Mg₂Cl₂]²⁻のMg-Mg間の距離は3.525(7)Åであり、結合(相互作用)はなかった。

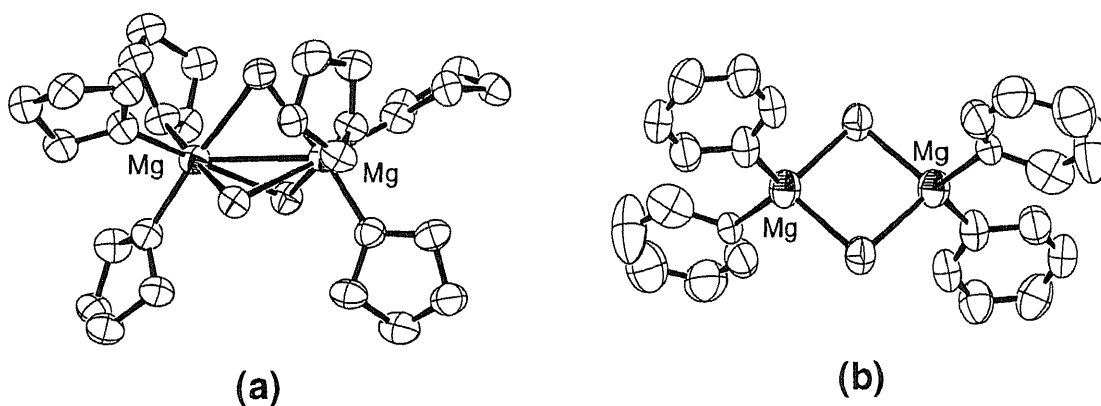


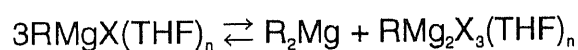
Fig.21 Molecular Structure of (a) [Mg₂Cl₃(THF)₆]⁺, (b)[Ph₄Mg₂Cl₂]²⁻

結論

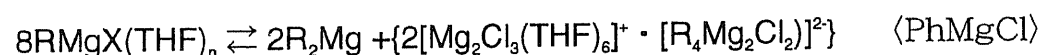
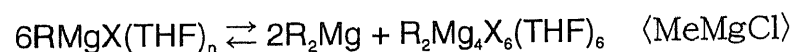
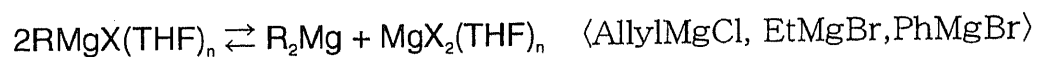
Cold ESI-MSおよび迅速X線結晶解析によるGrignard試薬の構造解析の結果、これがSchlenk平衡構造の一部として明確に帰属でき、ほとんど解明されていなかった溶液のGrignard試薬の構造を、気相状態および結晶状態からのアプローチにより解明することができた。

また今回試作したCold ESI-MSは、熱に不安定な有機金属錯体および金属錯体の構造解析に有効であることがわかった。

Cold ESI-MS



Rapid X-ray Crystallography



実験項目

Cold ESI-MS

MeMgCl、EtMgCl、EtMgBr、*i*-PrMgCl、AllylMgCl、PhMgCl、PhMgBr (Aldrich)、MeMgBr、*t*-BuMgCl (東京化成) のTHF溶液のGrignard試薬を用いた。アルゴン置換したシュレンク管にTHF溶液のGrignard試薬を入れ、これらの試薬をdry THFで約0.1mMに希釈し、その溶液をESI-MSの試料として用いた。

質量分析計は、BEBE型の四重収束分析計であるJMS-700T (JEOL) を用い、ESIイオン源はCold ESI-MSを採用した。試料溶液の流速は7 mL/hr.に設定し、加速電圧は5kV、ニードル電圧は2.8~3.0kV、ニードル電流は300~700nA、オリフィス電圧は30V、リングレンズ電圧は60V、イオンガイド電圧は-4V、分解能は1000に設定し、磁場スキャンにて測定を行った。また測定時のイオンピークのチューニングは、すべて自動調節モードにておこなった。尚、流速を遅くすると、Grignard試薬はキャピラリーの中で分解し、詰まってしまうことがあるので、7mL/hrに設定した。脱溶媒プレート温度を80℃より低く設定すると、THFがキャピラリー中で凝固するので、80℃に設定した。

次に、Cold ESI-MSで観測されたPhMgClのイオンピーク ($m/z = 633$) と計算による同位体パターンをFig.22に示す。

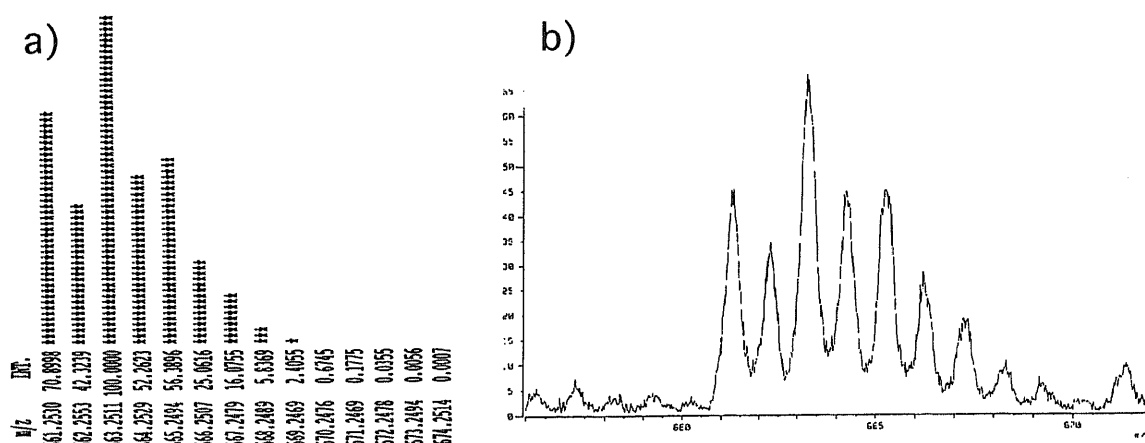


Fig.22 Isotopic Ion Peak Pattern of $[\text{PhMg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_6\text{-H}]^+$

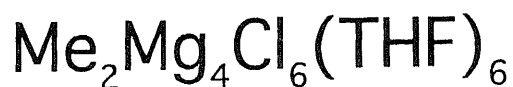
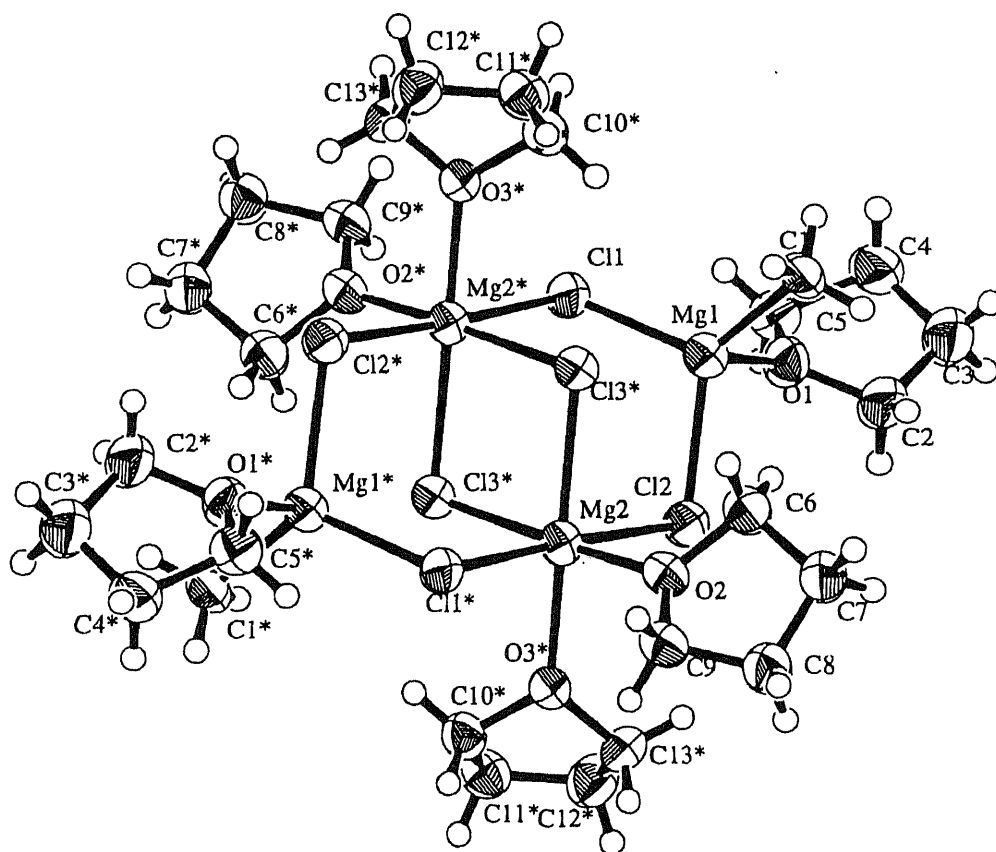
a) Calculated, b) Measured

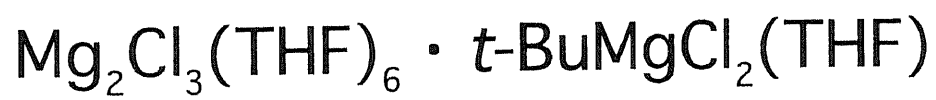
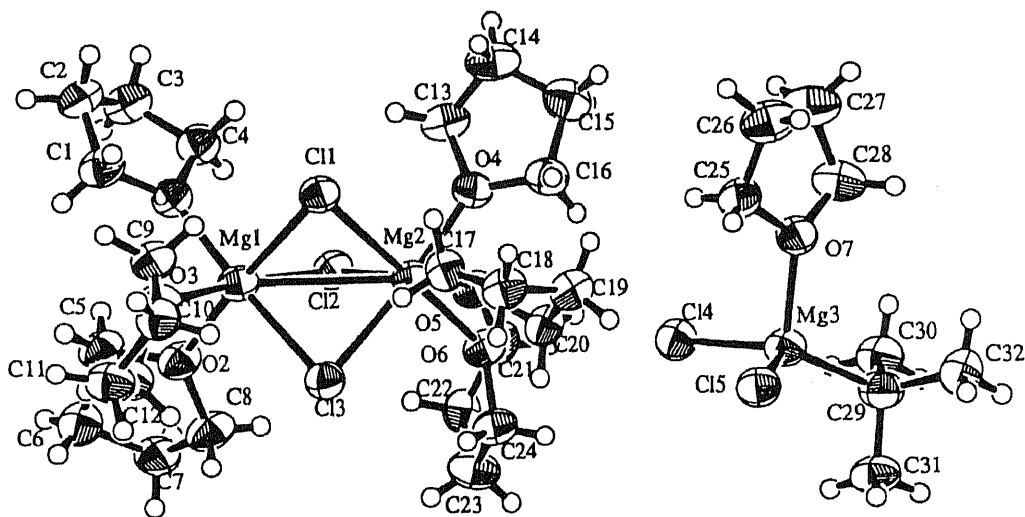
迅速X線結晶解析

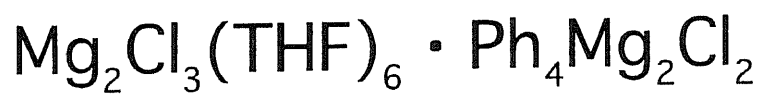
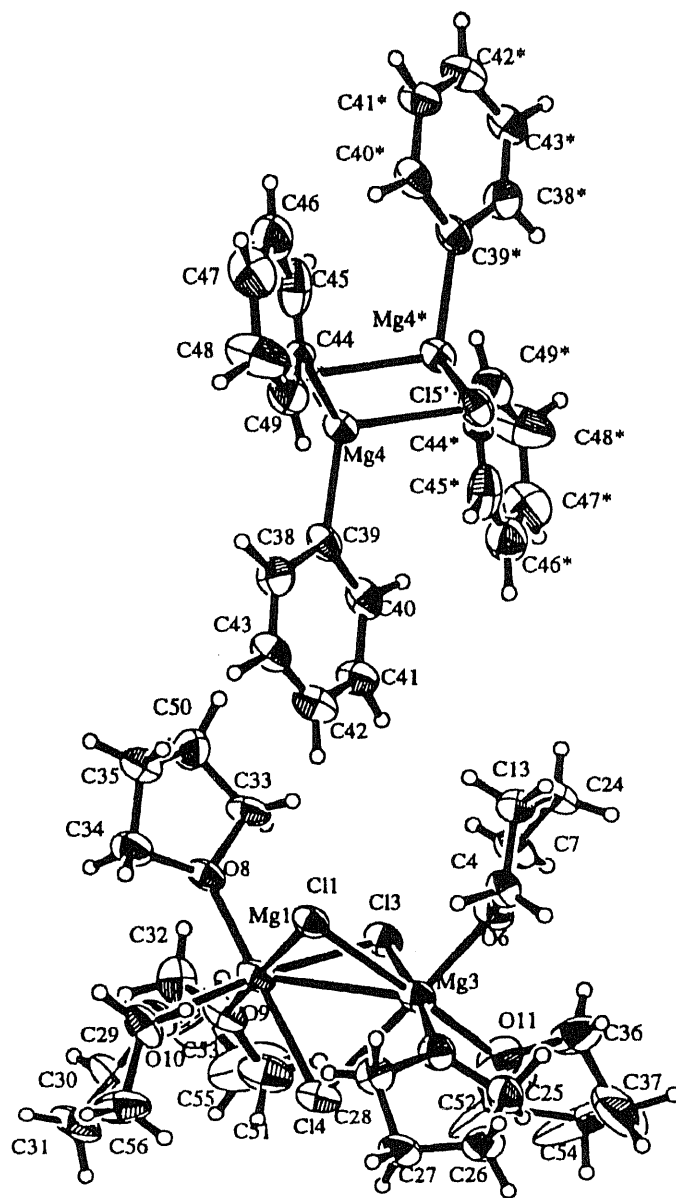
Grignard試薬は、THF溶液のMeMgCl、EtMgBr、*i*-PrMgCl、AllylMgCl、PhMgCl、PhMgBr (Aldrich)、*t*-BuMgCl (東京化成) の7種類を用いた。アルゴン置換したシレンク管にTHF溶液のGrignard試薬を約5ml入れる。濃度が約5Mに濃縮するまでTHFを気化させる。その溶液にヘキサンを0.5ml加え、単結晶を得た。この単結晶を、間冷凍により分解させないで、ゴニオメーターヘッドに取り付け、測定を行った。

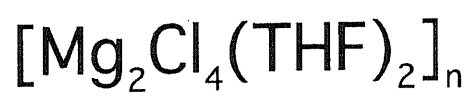
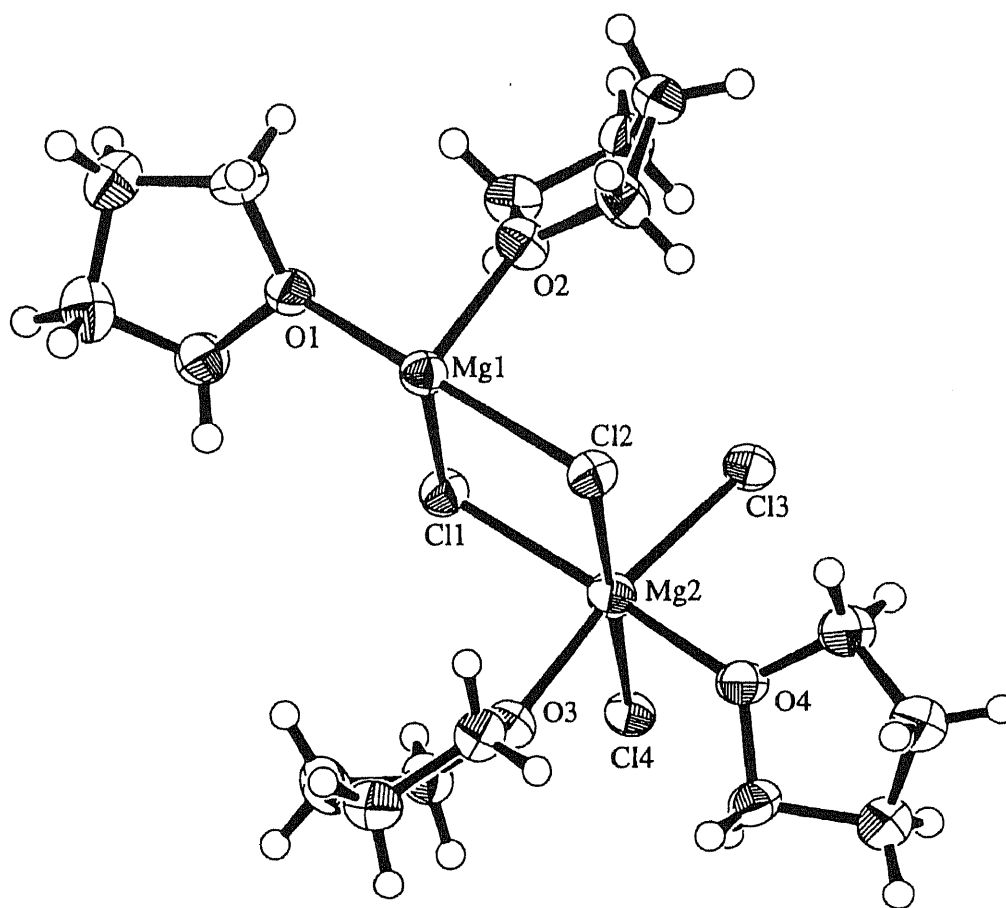
すべてのX線結晶解析は、2次元検出器であるイメージングプレートを装備しRigaku RAXIS-II Cを用いて、測定温度は100Kにて行った。また、X線源はMoK α (0.71070Å) を用いた。

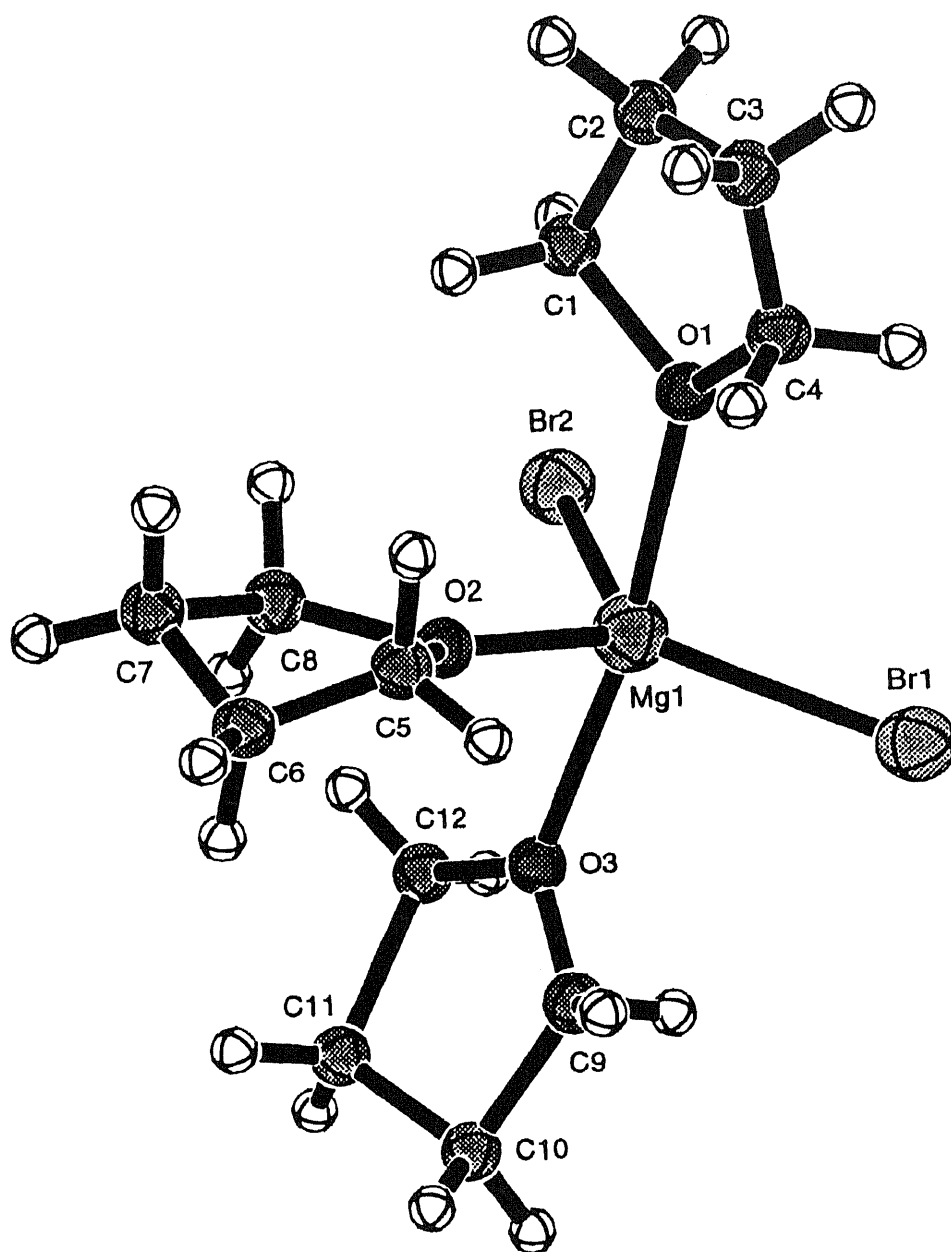
Grignard試薬の結晶解析データ (bond length, angles, torsion angle, intermolecular short contacts) について示す。



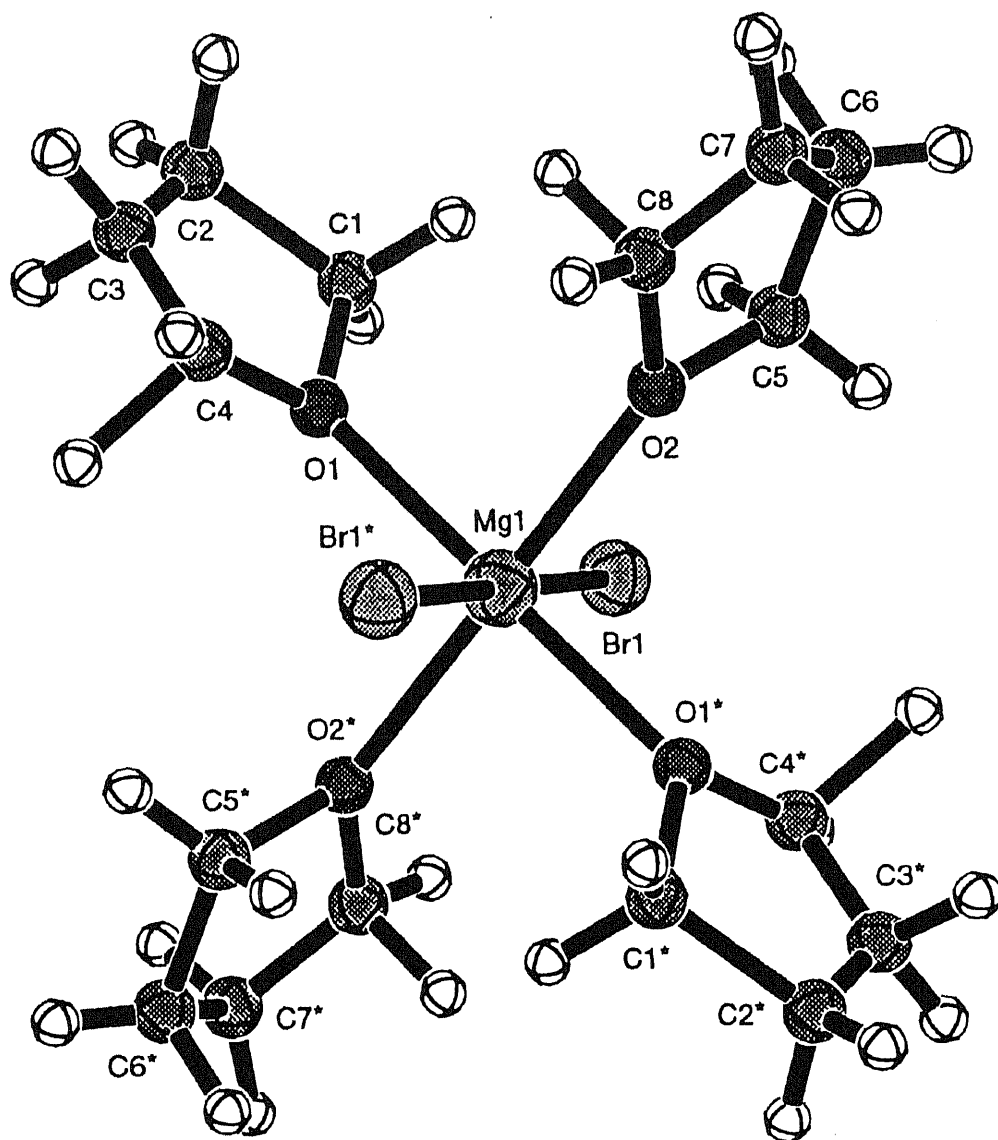








$\text{MgBr}_2(\text{THF})_3$



$\text{MgBr}_2(\text{THF})_4$

今後の展開

Cold ESIのイオン化機構の解明

熱などに不安定な自己集合ナノ錯体の質量分析において、Cold ESI法が有効であることは4-2章で論じたが、ここではCold ESIのイオン化機構について論ずる。

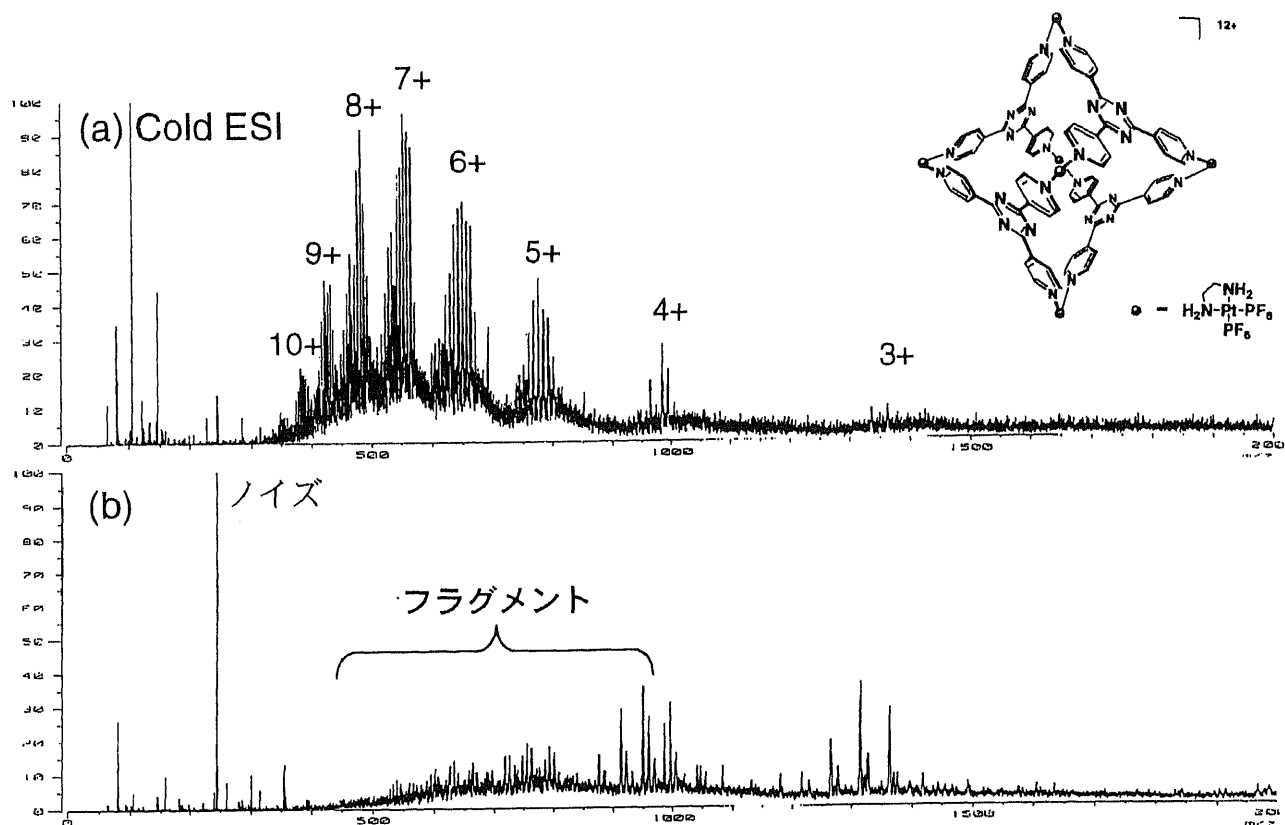


Fig.23 ESI-MS Spectrum of Pt Complex ($C_{84}H_{96}F_{72}N_{36}P_{12}Pt_6$, F.W.=4519.98)、脱溶媒プレート温度(a) 15°C (Cold ESI), (b) 200°C

Fig.23より、Cold ESI法によって観測されたイオンは溶媒であるアセトニトリルが多量に付加した多価イオンであり、明らかに従来の (Conventional) ESI法よりもイオン化率が低いことが分かる。このことを証明するために、次の (1) ~ (3) について実験および考察を行ない、そのイオン化機構の解明を行った。

- (1) カウンターアニオンの選択
- (2) 溶媒の選択
- (3) 溶媒の付加

(1) カウンターアニオンの選択

まず始めに、カウンターアニオンの選択について実験および考察を行った。

自己集合ナノ錯体のカウンターアニオンを PF_6^- から BF_4^- に変えると、Cold ESI-MSで観測されるスペクトルにどのように影響を与えるか実験を行った。尚、自己集合ナノ錯体は、四核Pt錯体¹⁶を用い、アセトニトリル溶液にて測定を行った。

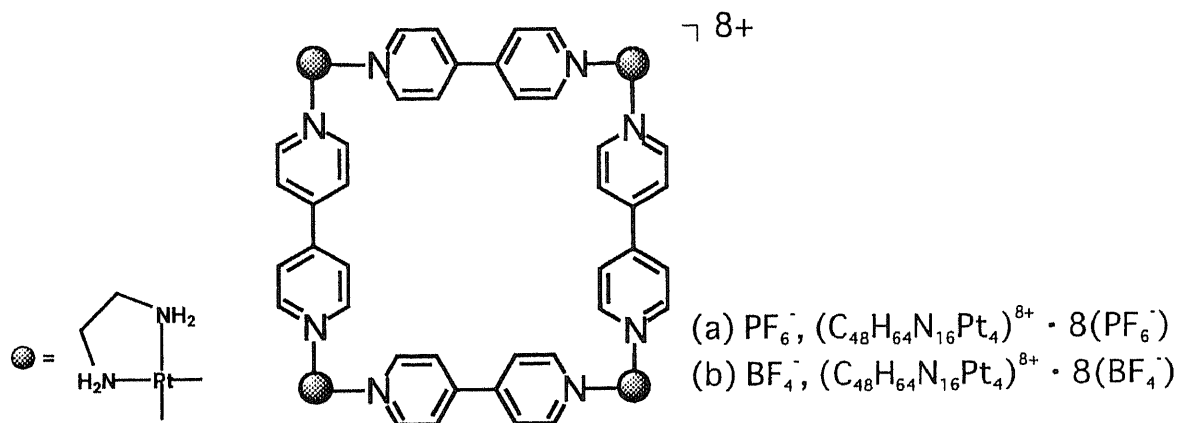


Fig.24 自己集合ナノ錯体、カウンターアニオン；(a) PF_6^- 、(b) BF_4^-

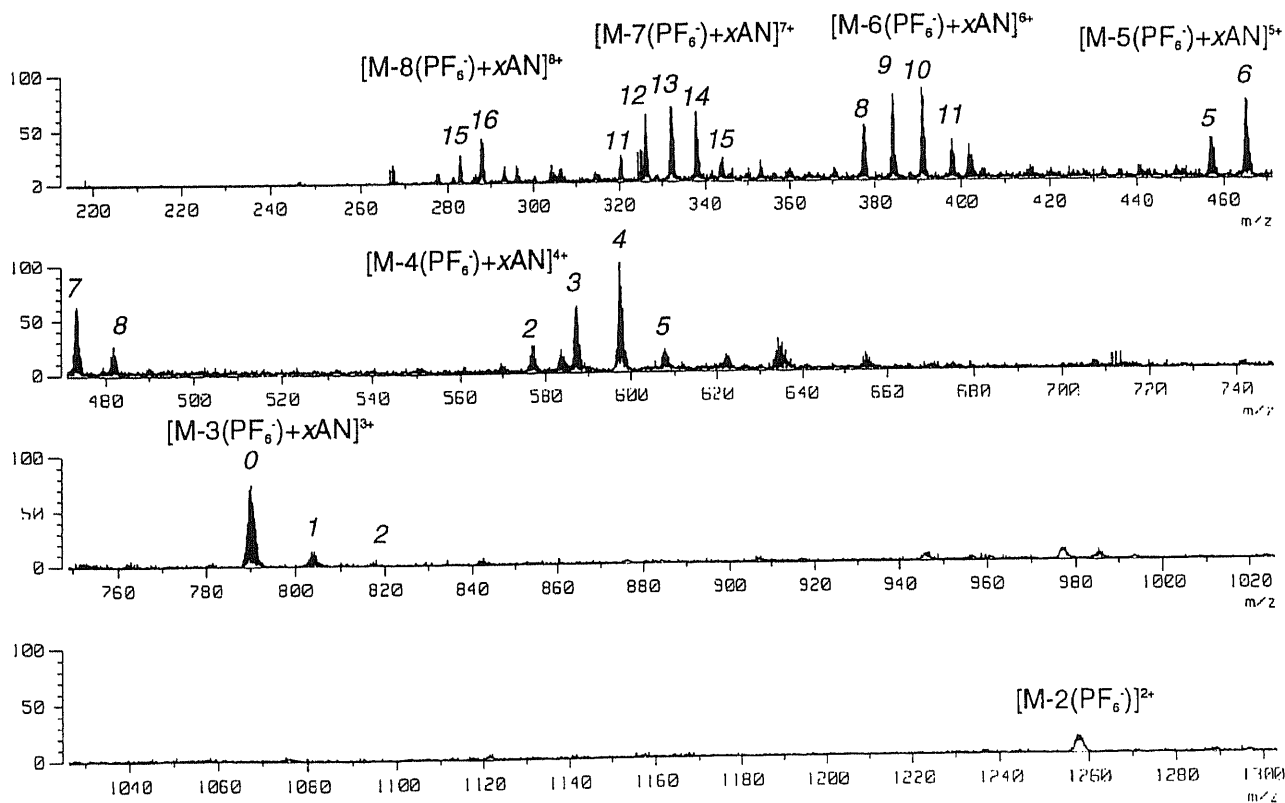


Fig.25 Cold ESI-MS Spectrum of $(\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{N}_{16}\text{Pt}_4)^{8+} \cdot 8(\text{PF}_6^-)$

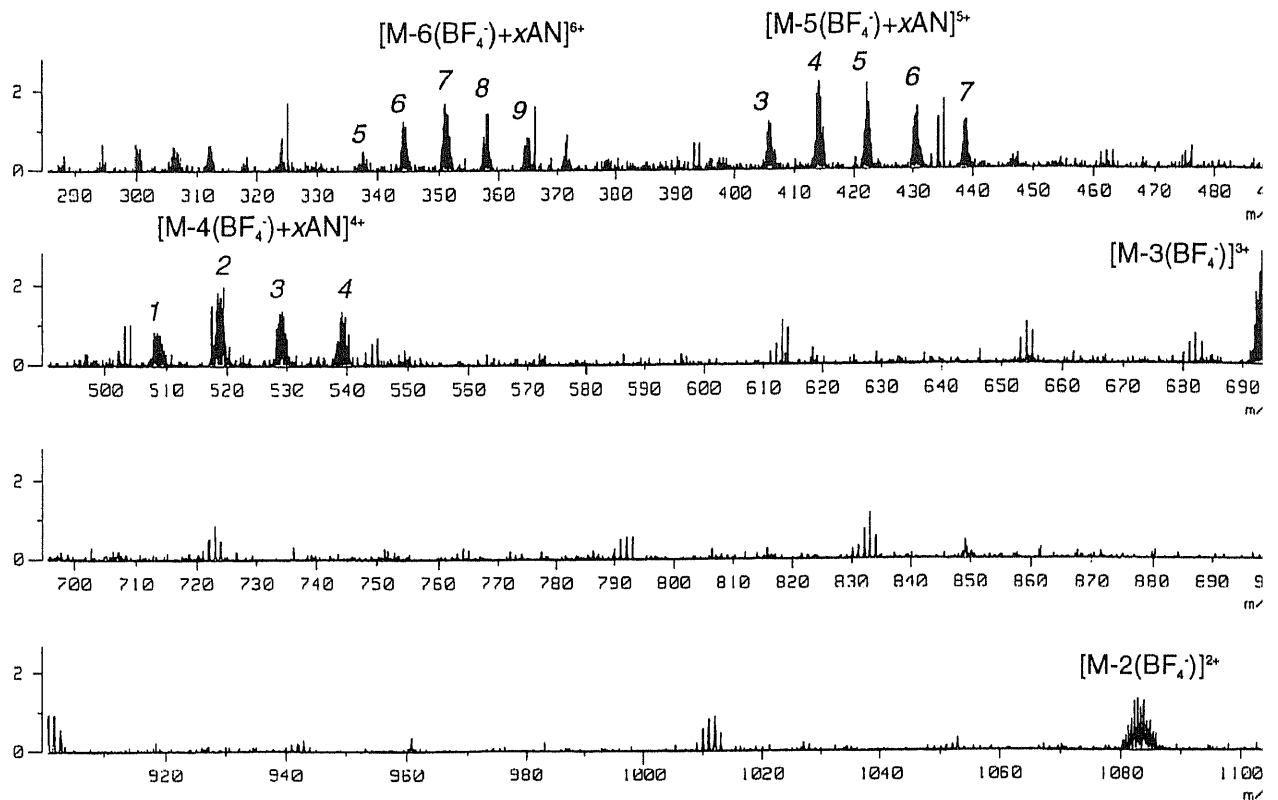


Fig.26 Cold ESI-MS Spectrum of $(C_{48}H_{64}N_{16}Pt_4)^{8+} \cdot 8(BF_4^-)$

Fig.25とFig.26より、カウンターアニオンを PF_6^- の錯体の場合、イオン化強度が大きく、また錯体中のカウンターアニオン8分子すべてが解離し、8価イオンまで観測されたのに対して、 BF_4^- の錯体の場合、イオン強度が下がりまた6価イオンまでしか観測されなかった。

以上のことより、溶液中におけるカウンターアニオンのイオン半径が大きい方、この合では、 PF_6^- の方が BF_4^- よりイオン半径が大きいので、カウンターアニオンが PF_6^- の方が、電界溶液中で簡単にカチオンから解離しやすい。その結果、イオン化効率が良く、たより多くの多価イオンを生成することがわかった。

(2) 溶媒の選択

次に、溶媒の選択について実験および考察を行った。試料として、四核Pt錯体 (Fig.24(a)) のアセトニトリル、プロピオンニトリルおよびピリジン溶液^{4a} を用いた。尚、アセトニトリル溶液のCold ESI-MSはFig.25に示す。

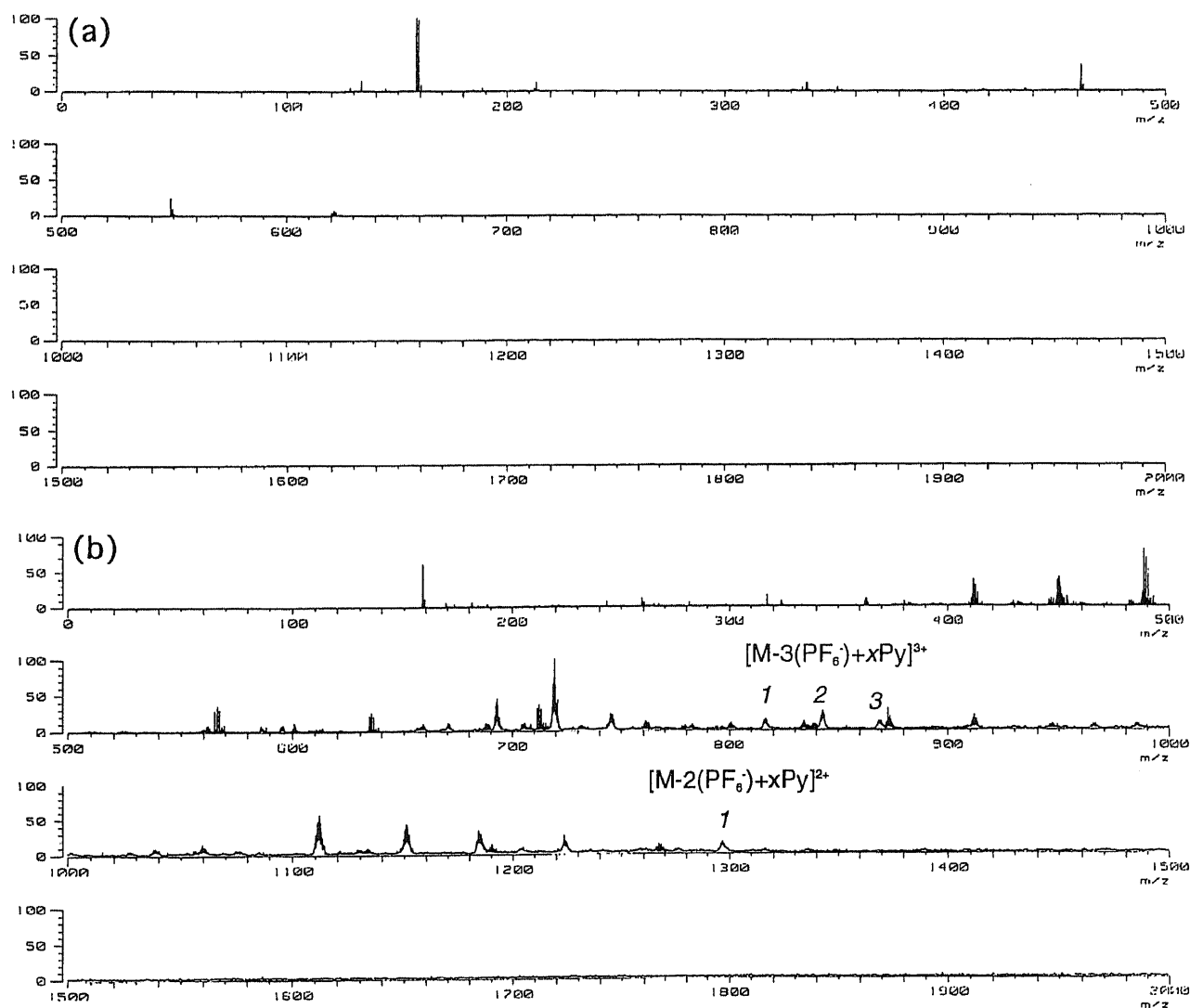


Fig.27 Cold ESI-MS Spectrum of $(C_{48}H_{64}N_{16}Pt_4)^{8+} \cdot 8(PF_6^-)$
Solvent; (a) EtCN, (b) Pyridine

Fig.25およびFig.27より、アセトニトリル溶液の場合、良くイオン化されるのに対して、プロピオンニトリルおよびピリジン溶液の場合は、電界溶液中でイオン解離しやすいカウンターアニオン PF_6^- の錯体を用いたにもかかわらず、ほとんどイオン化されなかった。このことは、溶媒の比誘電率が関係していると思われる。そこで、Table.1に、ESI-MSで用いられる主な有機溶媒の比誘電率を示す。

Table.1 溶媒の比誘電率 ϵ_r

Solvent	温度	比誘電率
MeCN	20	37.5
MeOH	25	32.6
EtOH	25	24.55
EtCN	20	27
Pyridine	25	12.3

Table.1より、アセトニトリルの比誘電率は、他の有機溶媒の比誘電率より大きいことがわかる。尚、温度を下げると比誘電率が上がる。よって低温の方が電界溶液中でイオンが解離しやすい。

以上より、比誘電率が高い溶媒とイオン半径が大きいカウンターアニオンを選択し、低温にて溶液試料をイオン化すると、電界溶液中でカチオンとアニオンが容易にイオン解離する。その結果、イオン化効率が上がり効率良く多価イオンを生成するのである。

(3) 溶媒の付加

最後に、なぜ溶媒であるアセトニトリルが多数付加するのかを検討した。試料に自己集合ナノ錯体である四核Pd錯体 (Fig.28a)と四核PdRu錯体 (Fig.28b)を用いた。尚、Ruの配位子には、Pdの配位子よりかさ高いbpy (2,2'-bipyridine)を用いている。

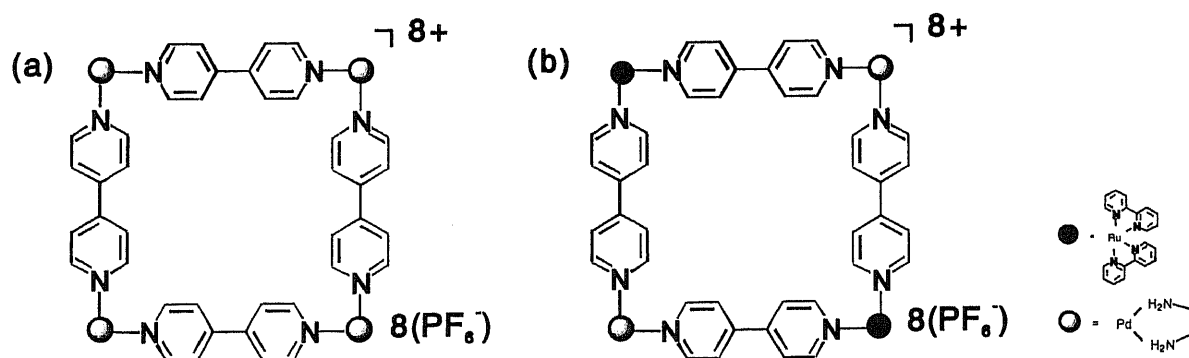


Fig.28 (a) $(C_{48}H_{64}N_{16}Pt_4)^{8+} \cdot 8(PF_6^-)$, (b) $(C_{84}H_{80}N_{20}Pd_2Ru_2)^{8+} \cdot 8(PF_6^-)$

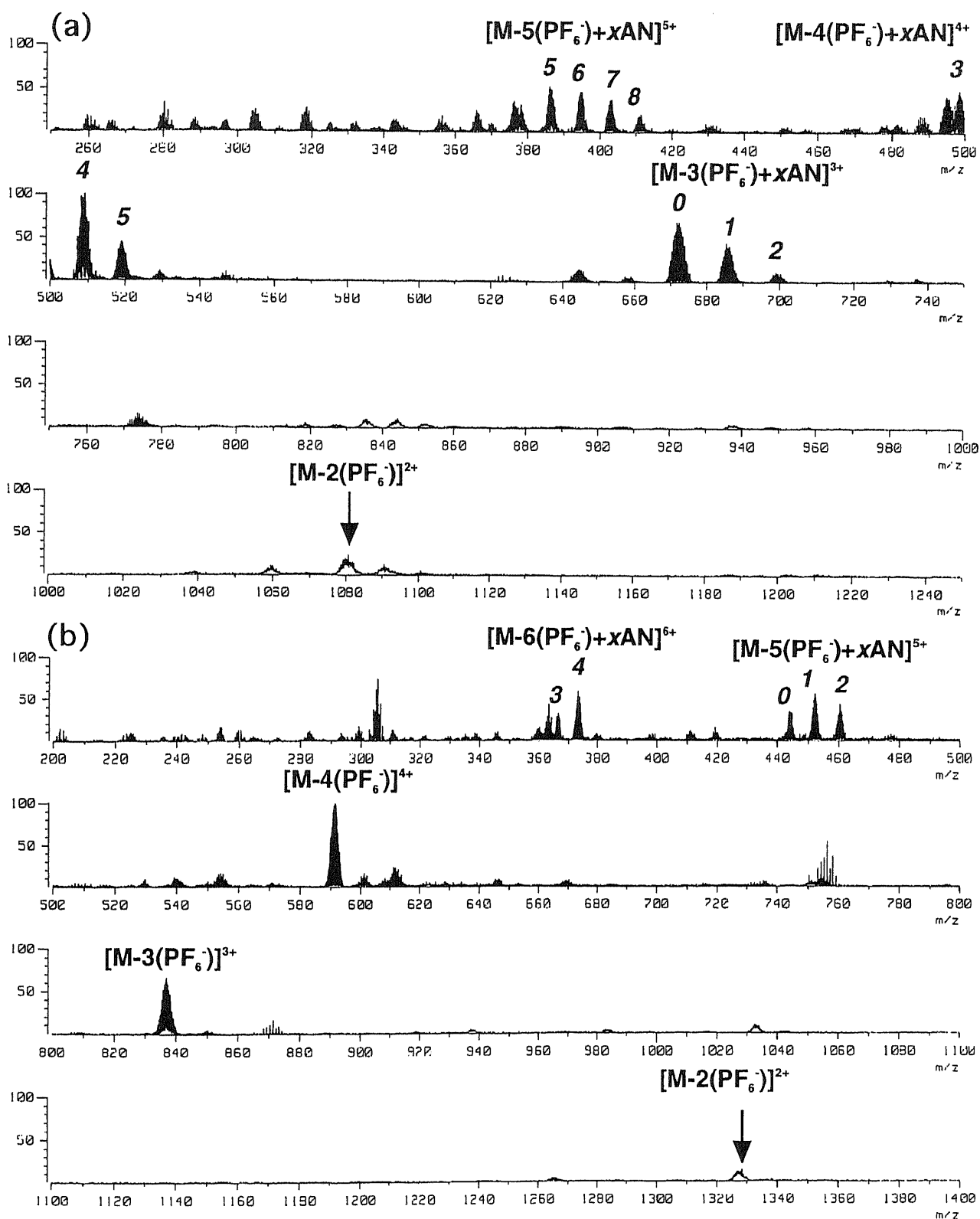
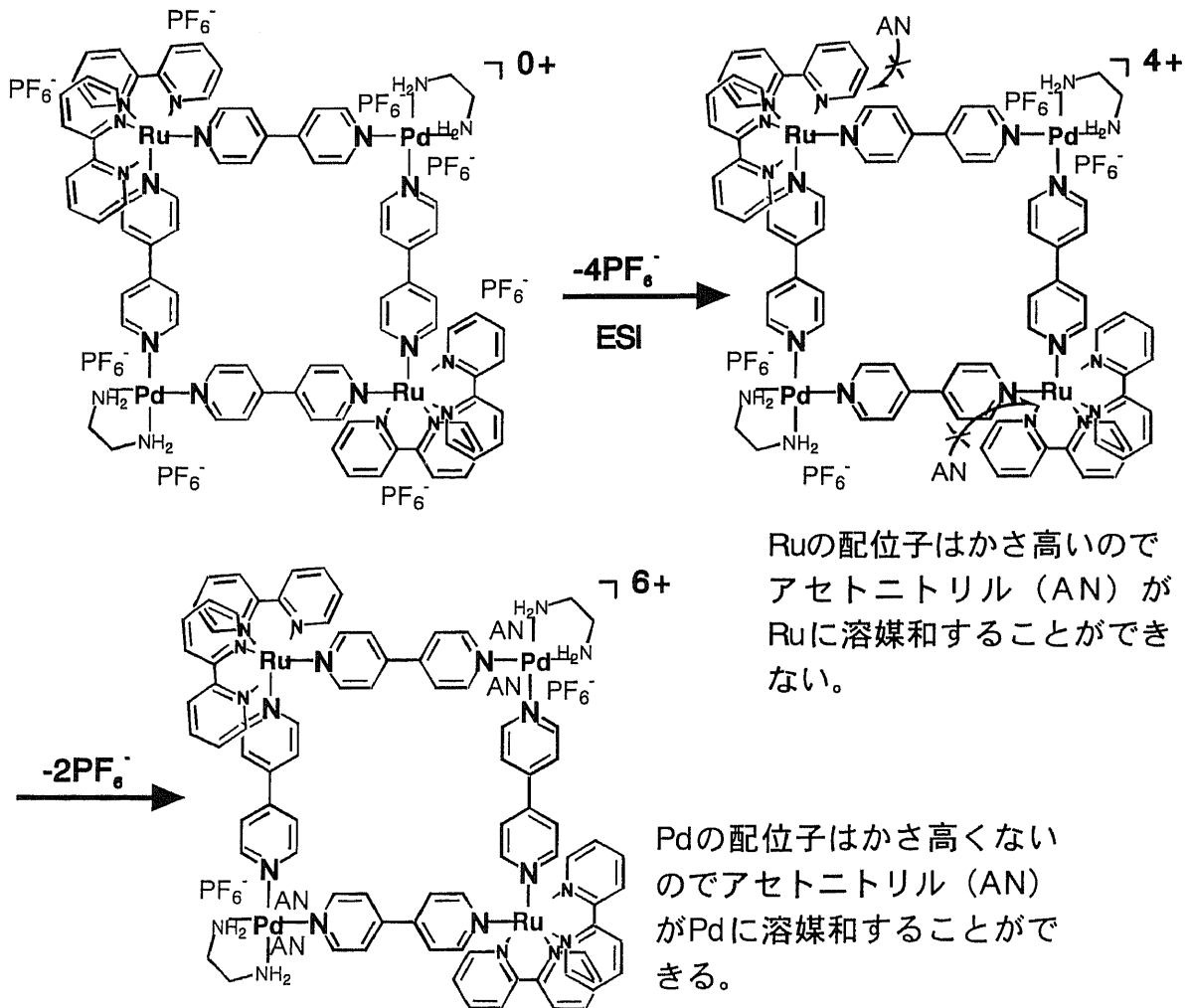


Fig.29 Cold ESI-MS Spectra of (a) $(C_{48}H_{64}N_{16}Pd_4)^{8+} \cdot 8(PF_6^-)$,
 (b) $(C_{84}H_{80}N_{20}Pd_2Ru_2)^{8+} \cdot 8(PF_6^-)$

Fig.29より、(a)四核Pd錯体の場合、カウンターアニオンであるPF₆⁻が3分子解離して3価イオンになると溶媒であるアセトニトリルが付加したイオンピークが観測されるのに対し、(b)四核PdRu錯体の場合、PF₆⁻が4分子解離して4価イオンになってもアセトニトリルが付加したイオンピークは観測されず、5分子解離して5価イオンになるとアセトニトリルが付加したイオンピークが観測される。この違いは、金属の配位子のかさ高さに関係していると思われる。そこで、(b)四核PdRu錯体に注目して、溶媒が付加するメカニズムについて検討を行った。

(b)四核PdRu錯体が1価や2価のイオンになる時、どちらの金属 (Pd、Ru) に配位しているPF₆⁻が、先にイオン解離するのかが問題である。つまり、どちらの金属の方がPF₆⁻と配位力が弱いのである。この場合、Ruとの方が配位力が弱い。よって、Ruに配位しているPF₆⁻の方が先に4分子イオン解離する。その後、Pdに配位しているPF₆⁻がイオン解離してイオン化と思われる。以上のこととCold ESI-MSスペクトルを照らし合わせると、次のことが考えられる。(Scheme 9)



Scheme 9 アセトニトリルが付加するメカニズム

以上のことより、アセトニトリルが多数付加したイオンピークが観測される理由として、カウンターアニオンが錯体から解離すると、その空間にアセトニトリルが入り込み、金属イオンと溶媒和して、溶媒付加体として自己集合ナノ錯体がイオン化するのではないかと考えられる。このことは、M. Hagaらによって報告された自己集合OsRu錯体¹⁷ (Fig. 30) のESI-MSスペクトルには、溶媒が付加したイオンは報告されなかったという事実とも矛盾しない。

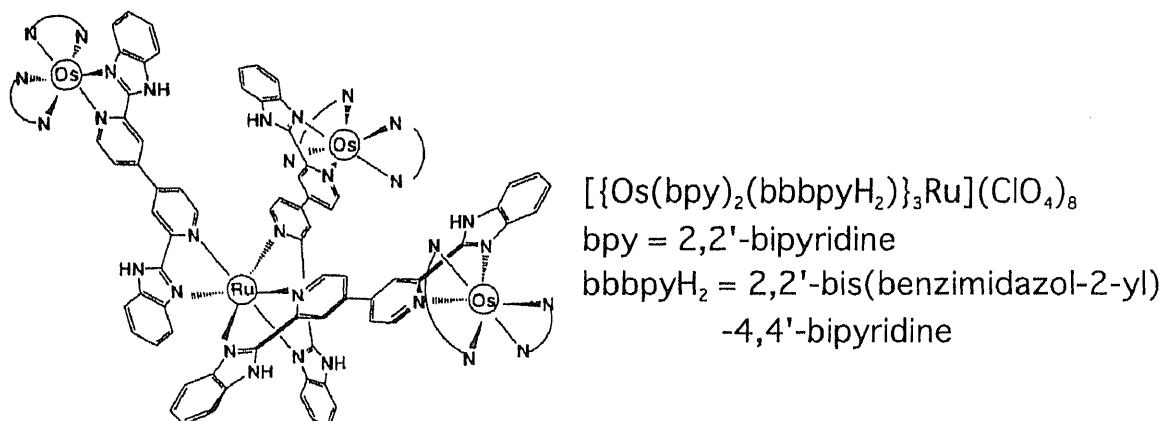


Fig.30 Structure of $[\{Os(bpy)_2(bbbpyH_2)\}_3Ru](ClO_4)_8$

この錯体の配位子は、かさ高いbpyとbbbpyH₂なので、溶媒が金属イオンに溶媒和する空間が欠損していたのではないかと考えられる。

以上(1)～(3)より、Cold ESI-MSのイオン化機構は、電界溶液中の非常にソフトなイオン解離であると考えられる。つまり、Cold ESI-MSで観測されるイオンとは、気相中の構造のイオンではなく、イオン化する直前の溶液中の構造を反映したイオンであることが示唆される。

さらにCold ESI-MSによる他の自己集合ナノ錯体の構造解析を行ったので、Cold ESI-MSスペクトルをFig.31～35に示す。

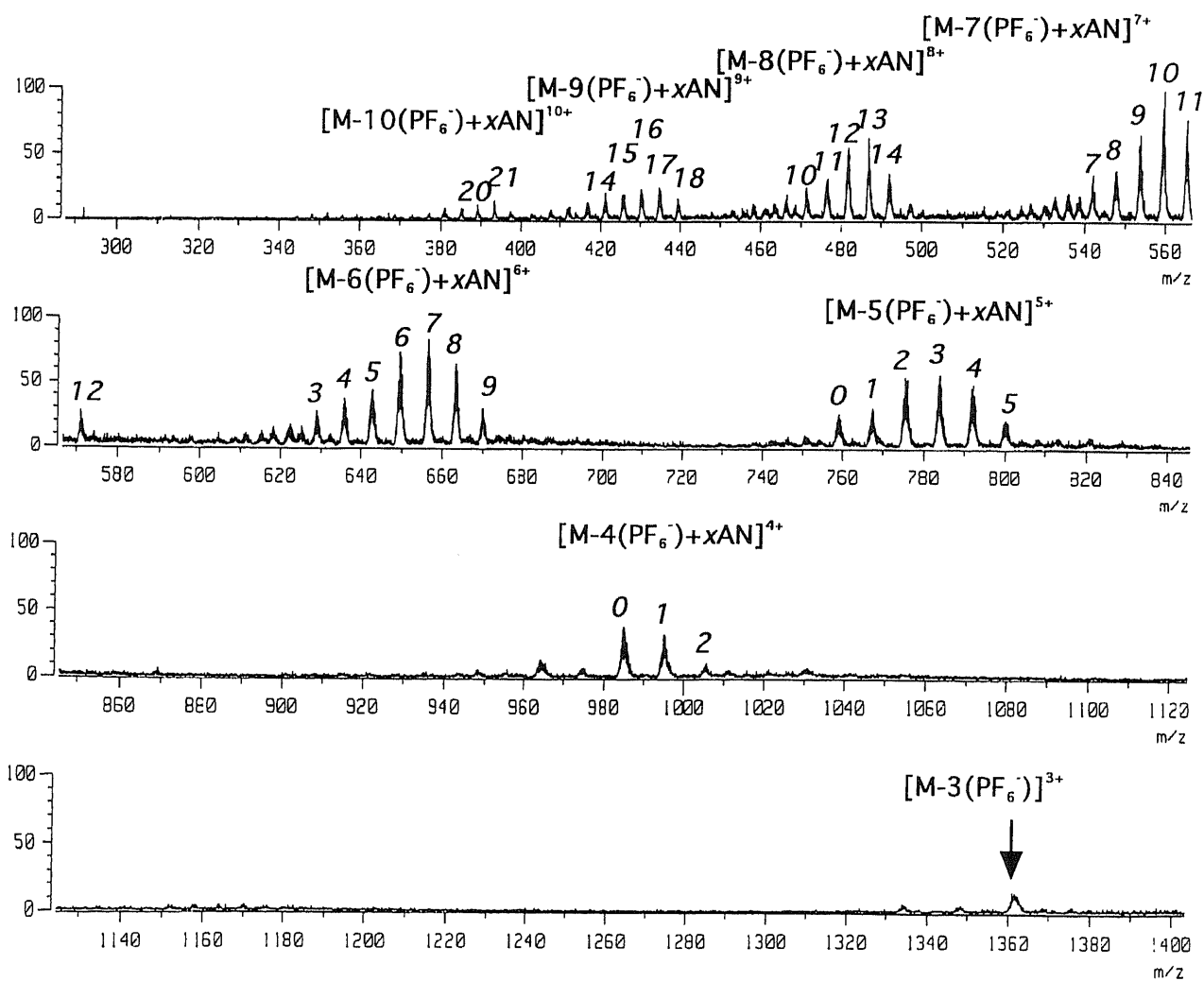
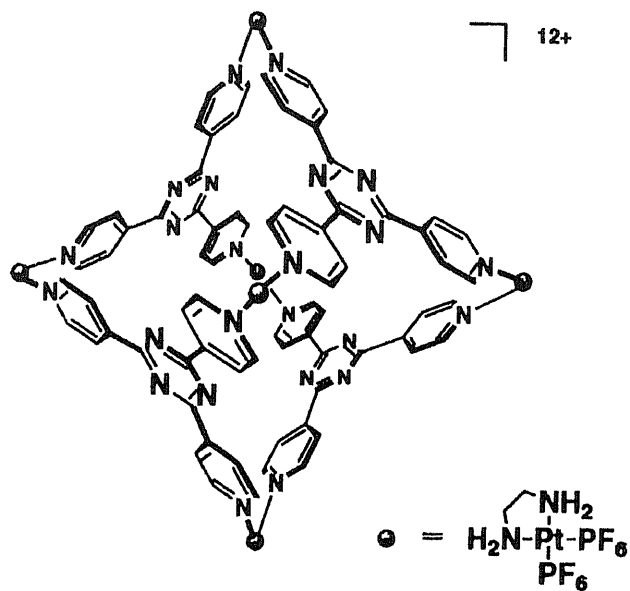


Fig.31 Cold ESI-MS Spectrum of $(\text{C}_{84}\text{H}_{96}\text{N}_{36}\text{Pt}_6)^{12+} \cdot 12(\text{PF}_6^-)$

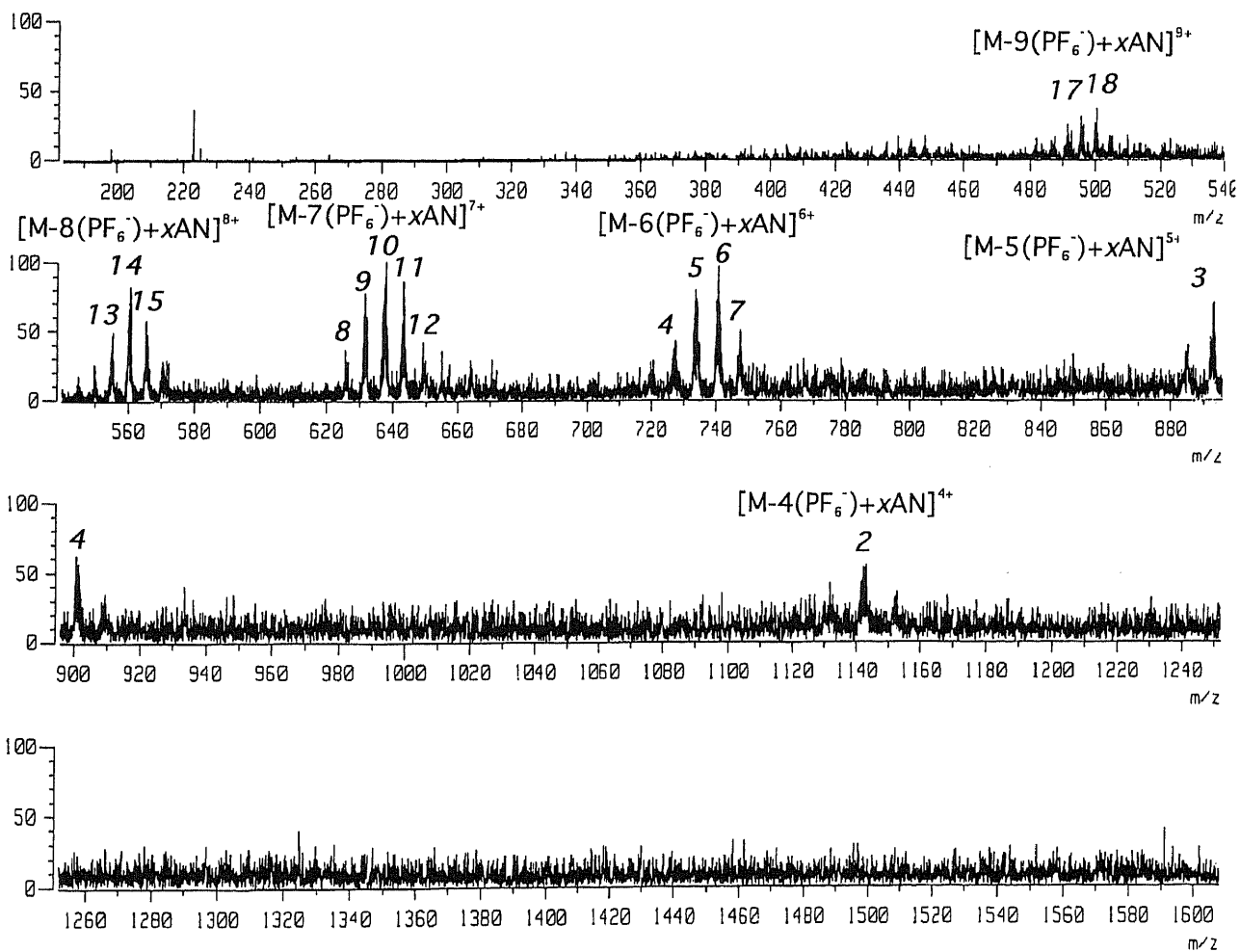
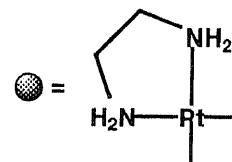
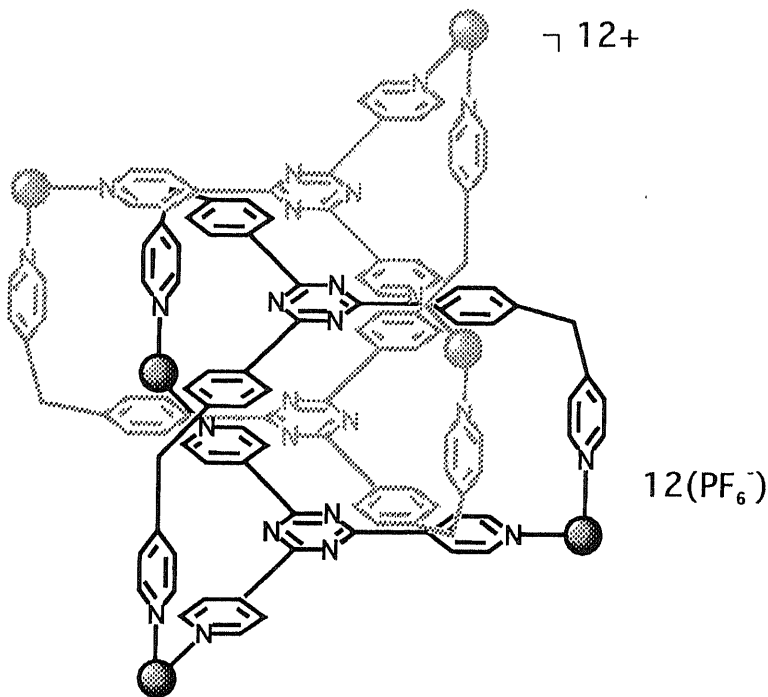


Fig.32 Cold ESI-MS Spectrum of (C₁₂₆H₁₃₂N₃₆Pt₆)¹²⁺ · 12(PF₆⁻)

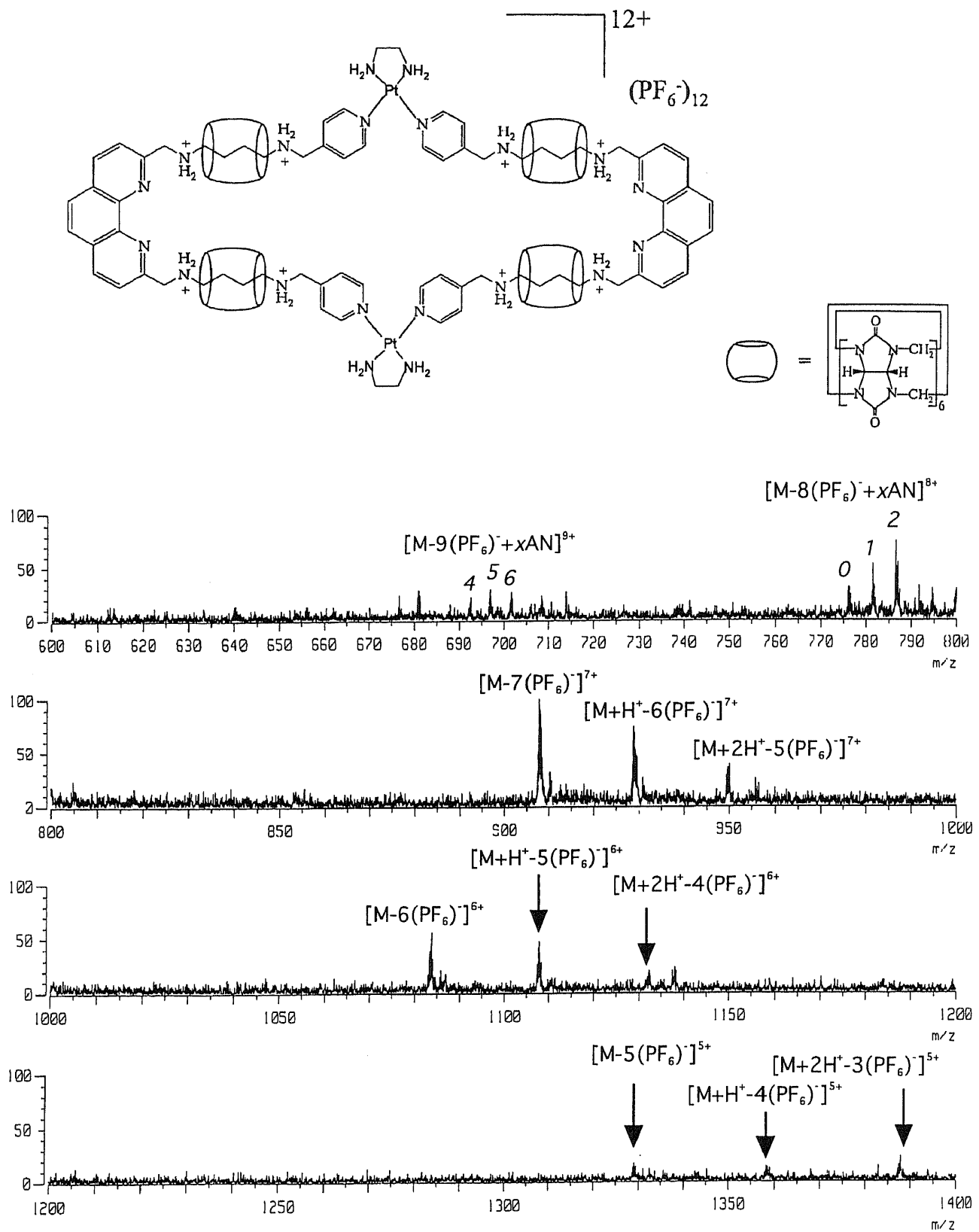


Fig.33 Cold ESI-MS Spectrum of $(C_{216}H_{252}N_{116}O_{48}Pt_2)^{12+} \cdot 12(PF_6^-)$

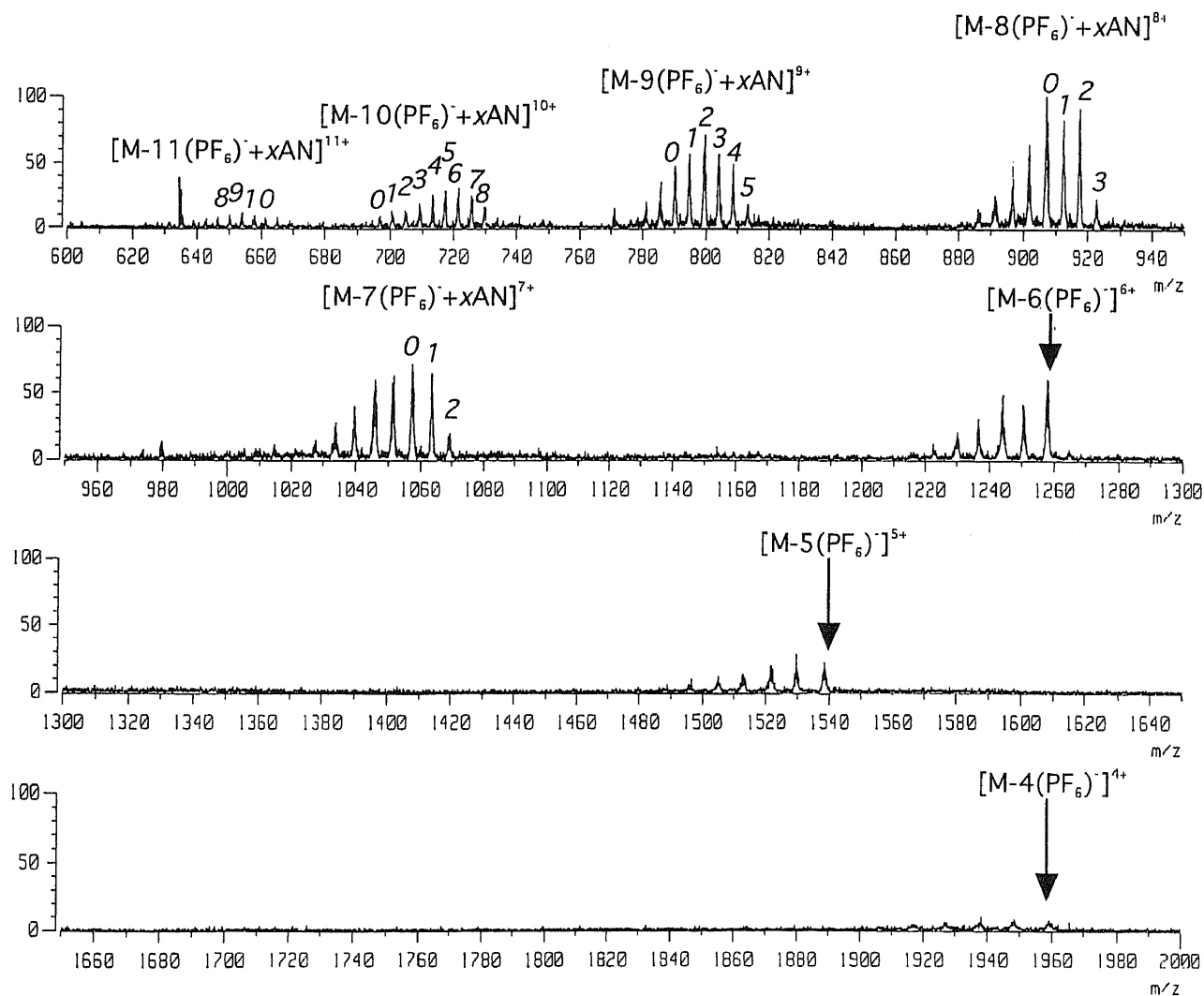
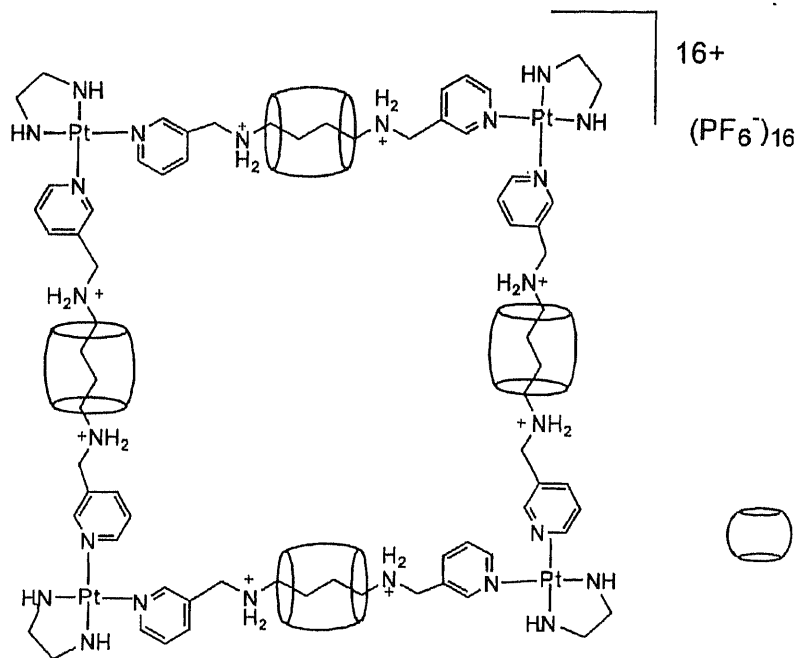


Fig.34 Cold ESI-MS Spectrum of $(C_{216}H_{272}N_{120}O_{48}Pt_4)^{16+} \cdot 16(PF_6^-)$

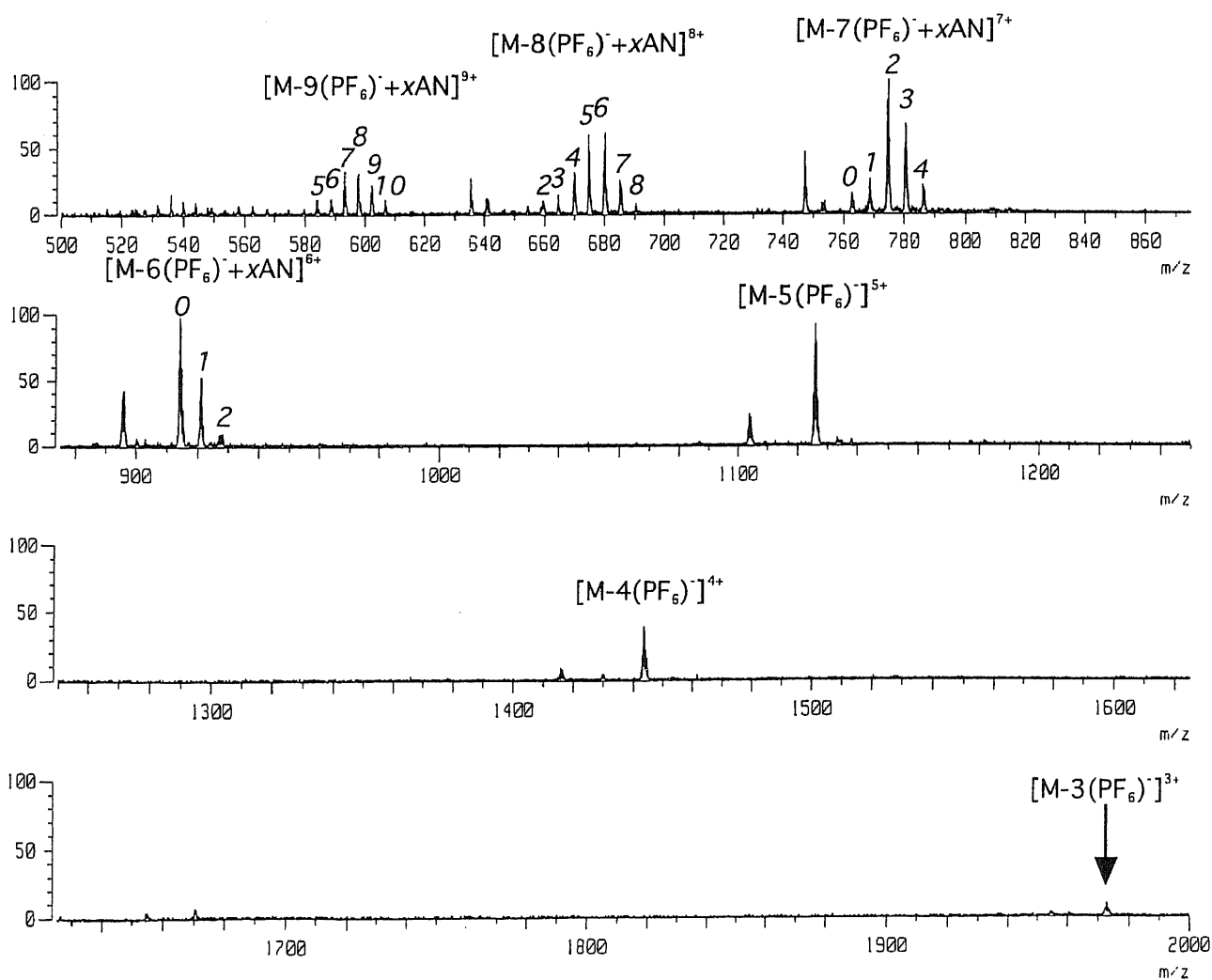
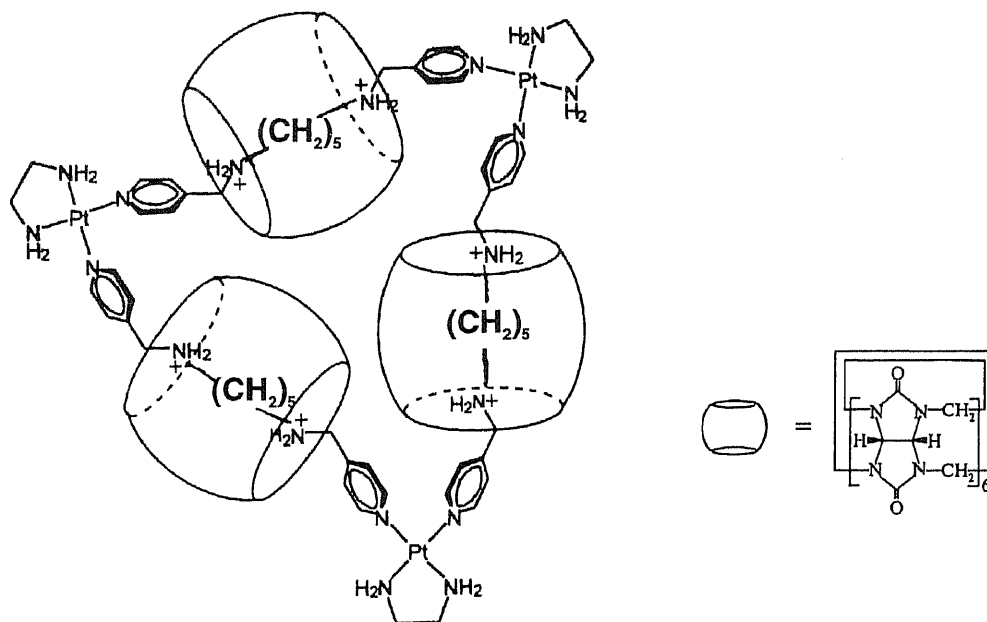


Fig.35 Cold ESI-MS Spectrum of $(C_{165}H_{210}N_{90}O_{36}Pt_3)^{12+} \cdot 12(PF_6^-)$

しかし、Cold ESI-MSで測定できない自己集合Cu錯体¹⁸がある。その理由は、Cuに水分子が3分子配位しているためである。つまり、溶媒であるアセトニトリルがCuに溶媒和できないためである。そこで、溶媒和が無関係な温度つまり高温（380℃）にてESI-MS測定を行い、構造解析を行った。

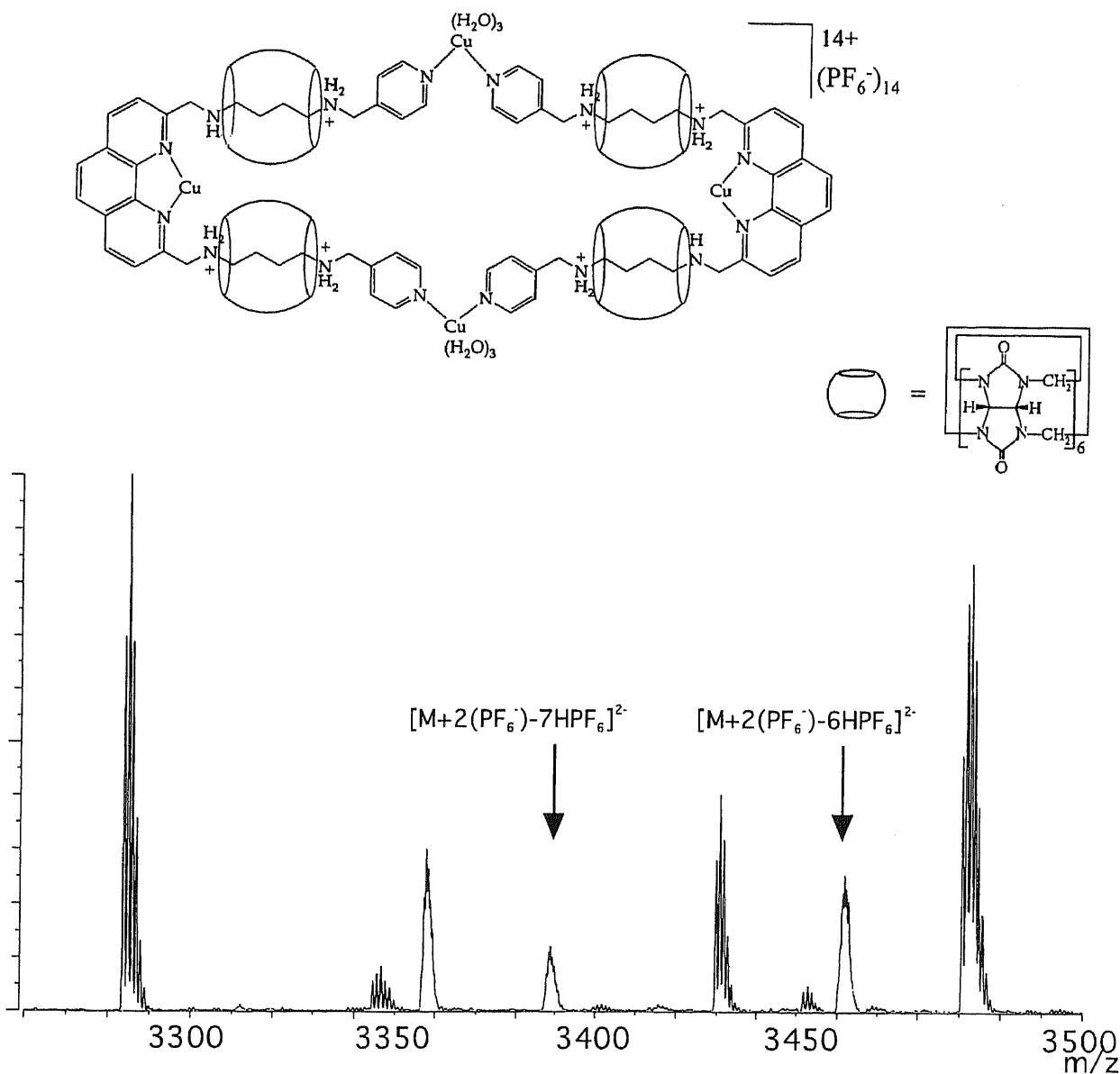


Fig.36 Negative ESI-MS Spectrum of
 $[C_{212}H_{234}N_{112}O_{48}Cu_4(H_2O)_6]^{14+} \cdot 14(PF_6^-)$

以上、Cold ESI-MSのイオン化機構を解明することによって、他のイオン化法ではイオン化しない自己集合ナノ錯体などの化合物の構造解析に貢献できると考えられる。

ESI-MSスペクトル

Fig.25 : $M=(C_{48}H_{64}N_{16}Pt_4)^{8+} \cdot 8(PF_6^-)$, m/z ; 282.6[M-8(PF₆⁻)+15AN]⁸⁺, 287.7[M-8(PF₆⁻)+16AN]⁸⁺, 320.2[M-7(PF₆⁻)+11AN]⁷⁺, 326.1[M-7(PF₆⁻)+12AN]⁷⁺, 332.0[M-7(PF₆⁻)+13AN]⁷⁺, 337.8[M-7(PF₆⁻)+14AN]⁷⁺, 343.7[M-7(PF₆⁻)+15AN]⁷⁺, 377.1[M-6(PF₆⁻)+8AN]⁶⁺, 384.1[M-6(PF₆⁻)+9AN]⁶⁺, 390.9[M-6(PF₆⁻)+10AN]⁶⁺, 397.8[M-6(PF₆⁻)+11AN]⁶⁺, 457.1[M-5(PF₆⁻)+5AN]⁵⁺, 465.3[M-5(PF₆⁻)+6AN]⁵⁺, 473.5[M-5(PF₆⁻)+7AN]⁵⁺, 481.7[M-5(PF₆⁻)+8AN]⁵⁺, 576.6[M-4(PF₆⁻)+2AN]⁴⁺, 587.1[M-4(PF₆⁻)+3AN]⁴⁺, 597.3[M-4(PF₆⁻)+4AN]⁴⁺, 607.6[M-4(PF₆⁻)+5AN]⁴⁺, 789.7[M-3(PF₆⁻)]³⁺, 803.4[M-3(PF₆⁻)+AN]³⁺, 817.1[M-3(PF₆⁻)+2AN]³⁺, 1257.1[M-2(PF₆⁻)]²⁺

Fig.26a : $M=(C_{48}H_{64}N_{16}Pt_4)^{8+} \cdot 8(BF_4^-)$, m/z ; 337.3[M-6(BF₄⁻)+5AN]⁶⁺, 344.1[M-6(BF₄⁻)+6AN]⁶⁺, 350.9[M-6(BF₄⁻)+7AN]⁶⁺, 357.8[M-6(BF₄⁻)+8AN]⁶⁺, 364.6[M-6(BF₄⁻)+9AN]⁶⁺, 405.7[M-5(BF₄⁻)+3AN]⁵⁺, 413.9[M-5(BF₄⁻)+4AN]⁵⁺, 422.1[M-5(BF₄⁻)+5AN]⁵⁺, 430.3[M-5(BF₄⁻)+6AN]⁵⁺, 438.5[M-5(BF₄⁻)+7AN]⁵⁺, 508.4[M-4(BF₄⁻)+AN]⁴⁺, 518.6[M-4(BF₄⁻)+2AN]⁴⁺, 528.9[M-4(BF₄⁻)+3AN]⁴⁺, 539.1[M-4(BF₄⁻)+4AN]⁴⁺, 639.1[M-3(BF₄⁻)]³⁺, 1082.7[M-2(BF₄⁻)]²⁺

Fig.27 : $M=(C_{48}H_{64}N_{16}Pt_4)^{8+} \cdot 8(PF_6^-)$, m/z ; 816.1[M-3(PF₆⁻)+PY]³⁺, 842.1[M-3(PF₆⁻)+2PY]³⁺, 868.1[M-3(PF₆⁻)+3PY]³⁺, 1296.6[M-2(PF₆⁻)+PY]²⁺

Fig.29a : $M=(C_{48}H_{64}N_{16}Pd_4)^{8+} \cdot 8(PF_6^-)$, m/z ; 386.0[M-5(PF₆⁻)+5AN]⁵⁺, 394.2[M-5(PF₆⁻)+6AN]⁵⁺, 402.4[M-5(PF₆⁻)+7AN]⁵⁺, 410.7[M-5(PF₆⁻)+8AN]⁵⁺, 498.3[M-4(PF₆⁻)+3AN]⁴⁺, 508.5[M-4(PF₆⁻)+4AN]⁴⁺, 518.8[M-4(PF₆⁻)+5AN]⁴⁺, 671.7[M-3(PF₆⁻)]³⁺, 685.3[M-3(PF₆⁻)+AN]³⁺, 699.0[M-3(PF₆⁻)+2AN]³⁺, 1080.0[M-2(PF₆⁻)]²⁺

Fig.29b : $M=(C_{84}H_{80}N_{20}Pd_2Ru_2)^{8+} \cdot 8(PF_6^-)$, m/z ; 366.4[M-6(PF₆⁻)+3AN]⁶⁺, 373.2[M-6(PF₆⁻)+4AN]⁶⁺, 443.8[M-5(PF₆⁻)]⁵⁺, 452.0[M-5(PF₆⁻)+AN]⁵⁺, 460.5[M-5(PF₆⁻)+2AN]⁵⁺, 591.0[M-4(PF₆⁻)]⁴⁺, 836.4[M-3(PF₆⁻)]³⁺, 1327.0[M-2(PF₆⁻)]²⁺

Fig.31 : $M=(C_{84}H_{96}N_{36}Pt_6)^{12+} \cdot 12(PF_6^-)$, m/z ; 380.9[M-10(PF₆⁻)+18AN]¹⁰⁺, 385.0[M-10(PF₆⁻)+19AN]¹⁰⁺, 389.1[M-10(PF₆⁻)+20AN]¹⁰⁺, 393.2[M-10(PF₆⁻)+21AN]¹⁰⁺, 416.5[M-9(PF₆⁻)+13AN]⁹⁺, 421.1[M-9(PF₆⁻)+14AN]⁹⁺, 425.7[M-9(PF₆⁻)+15AN]⁹⁺, 430.2[M-9(PF₆⁻)+16AN]⁹⁺, 434.8[M-9(PF₆⁻)+17AN]⁹⁺, 439.3[M-9(PF₆⁻)+18AN]⁹⁺, 466.1[M-8(PF₆⁻)+9AN]⁸⁺, 471.2[M-8(PF₆⁻)+10AN]⁸⁺, 476.5[M-8(PF₆⁻)+10AN]⁸⁺, 481.6[M-8(PF₆⁻)+12AN]⁸⁺, 486.7[M-8(PF₆⁻)+13AN]⁸⁺, 491.9[M-8(PF₆⁻)+14AN]⁸⁺, 541.7[M-7(PF₆⁻)+7AN]⁷⁺, 547.5[M-7(PF₆⁻)+8AN]⁷⁺, 553.4[M-7(PF₆⁻)+9AN]⁷⁺, 559.2[M-7(PF₆⁻)+10AN]⁷⁺, 565.3[M-7(PF₆⁻)+11AN]⁷⁺, 571.1[M-7(PF₆⁻)+12AN]⁷⁺, 628.8[M-6(PF₆⁻)+3AN]⁶⁺, 635.6[M-6(PF₆⁻)+4AN]⁶⁺, 642.4[M-6(PF₆⁻)+5AN]⁶⁺, 649.3[M-6(PF₆⁻)+6AN]⁶⁺, 656.1[M-6(PF₆⁻)+7AN]⁶⁺, 662.9[M-6(PF₆⁻)+8AN]⁶⁺, 669.8[M-6(PF₆⁻)+9AN]⁶⁺, 758.9[M-5(PF₆⁻)]⁵⁺, 767.1[M-5(PF₆⁻)+AN]⁵⁺, 775.3[M-5(PF₆⁻)+2AN]⁵⁺, 783.5[M-5(PF₆⁻)+3AN]⁵⁺, 791.7[M-5(PF₆⁻)+4AN]⁵⁺, 799.9[M-5(PF₆⁻)+5AN]⁵⁺, 984.8[M-4(PF₆⁻)]⁴⁺, 995.1[M-4(PF₆⁻)+AN]⁴⁺, 1005.4[M-4(PF₆⁻)+2AN]⁴⁺, 1361.4[M-3(PF₆⁻)]³⁺

Fig.32 : $M=(C_{126}H_{132}N_{36}Pt_6)^{12+} \cdot 12(PF_6^-)$, m/z ; 494.8[M-9(PF₆⁻)+17AN]⁹⁺, 499.4[M-9(PF₆⁻)+18AN]⁹⁺, 554.3[M-8(PF₆⁻)+13AN]⁸⁺, 559.4[M-8(PF₆⁻)+14AN]⁸⁺, 564.5[M-8(PF₆⁻)+15AN]⁸⁺, 569.7[M-8(PF₆⁻)+16AN]⁸⁺, 624.9[M-7(PF₆⁻)+8AN]⁷⁺, 630.7[M-7(PF₆⁻)+9AN]⁷⁺, 636.6[M-7(PF₆⁻)+10AN]⁷⁺, 642.4[M-

7(PF₆⁻)+11AN]⁷⁺, 648.3[M-7(PF₆⁻)+12AN]⁷⁺, 725.8[M-6(PF₆⁻)+4AN]⁶⁺, 732.6[M-6(PF₆⁻)+5AN]⁶⁺, 739.5[M-6(PF₆⁻)+6AN]⁶⁺, 746.3[M-6(PF₆⁻)+7AN]⁶⁺, 891.8[M-5(PF₆⁻)+3AN]⁵⁺, 900.0[M-5(PF₆⁻)+4AN]⁵⁺, 1140.7[M-4(PF₆⁻)+2AN]⁴⁺

Fig.33 : M=(C₂₁₆H₂₅₂N₁₁₆O₄₈Pt₂)¹²⁺ · 12(PF₆⁻), m/z; 692.2[M-9(PF₆⁻)+4AN]⁹⁺, 696.8[M-9(PF₆⁻)+5AN]⁹⁺, 701.3[M-9(PF₆⁻)+6AN]⁹⁺, 776.4[M-8(PF₆⁻)]⁸⁺, 781.5[M-8(PF₆⁻)+AN]⁸⁺, 786.6[M-8(PF₆⁻)+2AN]⁸⁺, 908.0[M-7(PF₆⁻)]⁷⁺, 928.8[M-7(PF₆⁻)+HPF₆]⁷⁺, 949.7[M-7(PF₆⁻)+2HPF₆]⁷⁺, 1083.5[M-6(PF₆⁻)]⁶⁺, 1107.8[M-6(PF₆⁻)+HPF₆]⁶⁺, 1132.1[M-6(PF₆⁻)+2HPF₆]⁶⁺, 1329.2[M-5(PF₆⁻)]⁵⁺, 1358.3[M-5(PF₆⁻)+HPF₆]⁵⁺, 1387.5[M-5(PF₆⁻)+2HPF₆]⁵⁺

Fig.34 : M=(C₂₁₆H₂₇₂N₁₂₀O₄₈Pt₄)¹⁶⁺ · 16(PF₆⁻), m/z; 650.0[M-11(PF₆⁻)+8AN]¹¹⁺, 653.7[M-11(PF₆⁻)+9AN]¹¹⁺, 657.5[M-11(PF₆⁻)+10AN]¹¹⁺, 696.7[M-10(PF₆⁻)]¹⁰⁺, 700.8[M-10(PF₆⁻)+AN]¹⁰⁺, 704.9[M-10(PF₆⁻)+2AN]¹⁰⁺, 709.0[M-10(PF₆⁻)+3AN]¹⁰⁺, 713.1[M-10(PF₆⁻)+4AN]¹⁰⁺, 717.2[M-10(PF₆⁻)+5AN]¹⁰⁺, 721.3[M-10(PF₆⁻)+6AN]¹⁰⁺, 725.4[M-10(PF₆⁻)+7AN]¹⁰⁺, 729.5[M-10(PF₆⁻)+8AN]¹⁰⁺, 790.2[M-9(PF₆⁻)]⁹⁺, 794.8[M-9(PF₆⁻)+AN]⁹⁺, 799.3[M-9(PF₆⁻)+2AN]⁹⁺, 803.9[M-9(PF₆⁻)+3AN]⁹⁺, 808.4[M-9(PF₆⁻)+4AN]⁹⁺, 813.0[M-9(PF₆⁻)+5AN]⁹⁺, 907.1[M-8(PF₆⁻)]⁸⁺, 912.2[M-8(PF₆⁻)+AN]⁸⁺, 917.4[M-8(PF₆⁻)+2AN]⁸⁺, 922.5[M-8(PF₆⁻)+3AN]⁸⁺, 1057.4[M-7(PF₆⁻)]⁷⁺, 1063.3[M-7(PF₆⁻)+AN]⁷⁺, 1069.1[M-7(PF₆⁻)+2AN]⁷⁺, 1257.8[M-6(PF₆⁻)]⁶⁺, 1538.3[M-5(PF₆⁻)]⁵⁺, 1959.2[M-4(PF₆⁻)]⁴⁺

Fig.35 : M=(C₁₆₅H₂₁₀N₉₀O₃₆Pt₃)¹²⁺ · 12(PF₆⁻), m/z; 583.9[M-9(PF₆⁻)+5AN]⁹⁺, 588.4[M-9(PF₆⁻)+6AN]⁹⁺, 593.0[M-9(PF₆⁻)+7AN]⁹⁺, 597.5[M-9(PF₆⁻)+8AN]⁹⁺, 602.1[M-9(PF₆⁻)+9AN]⁹⁺, 606.6[M-9(PF₆⁻)+10AN]⁹⁺, 659.6[M-8(PF₆⁻)+2AN]⁸⁺, 664.7[M-8(PF₆⁻)+3AN]⁸⁺, 669.8[M-8(PF₆⁻)+4AN]⁸⁺, 675.0[M-8(PF₆⁻)+5AN]⁸⁺, 680.1[M-8(PF₆⁻)+6AN]⁸⁺, 685.2[M-8(PF₆⁻)+7AN]⁸⁺, 690.3[M-8(PF₆⁻)+8AN]⁸⁺, 762.8[M-7(PF₆⁻)]⁷⁺, 768.6[M-7(PF₆⁻)+AN]⁷⁺, 774.5[M-7(PF₆⁻)+2AN]⁷⁺, 780.4[M-7(PF₆⁻)+3AN]⁷⁺, 786.2[M-7(PF₆⁻)+4AN]⁷⁺, 914.1[M-6(PF₆⁻)]⁶⁺, 920.9[M-6(PF₆⁻)+AN]⁶⁺, 927.7[M-6(PF₆⁻)+2AN]⁶⁺, 1125.9[M-5(PF₆⁻)]⁵⁺, 1443.6[M-4(PF₆⁻)]⁴⁺, 1993.1[M-3(PF₆⁻)]³⁺

Fig.36 : M=[C₂₁₂H₂₃₄N₁₁₂O₄₈Cu₂(H₂O)₆]¹⁴⁺ · 12(PF₆⁻), m/z; 3388.8[M+2(PF₆⁻)-7HPF₆]²⁻, 3461.9[M+2(PF₆⁻)-6HPF₆]²⁻

参考文献

(1) Representative reviews: (a) Kharash, M. S.; Reinmuth, O. *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*; Prentice-Hall: New York, 1954. (b) Nutzel, k. In *Methoden der Organischen Chemie*; (Houben-Weyl) Georg Thime Verlag: Stuttgart, 1973; Vol. VIII-2a, p49 (c) Wakefield, B. J. *Organometal. Chem. Rev.* 1966, 1, 131-156. (d) Ashby, E. C. *Q. Rev., Chem. Soc.* 1967, 21, 259. (e) Thayer, J. S. *Adv. Organomet. Chem.* 1975, 13, 1. (f) Negishi, E. *Organometallics in Organic Synthesis*; Wiley: New York, 1980; Vol.1 (g) Lai, Y.-H. *Synthesis* 1981, 585. (h) Wakefield, B. J. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1982, Vol. 7, Chapter 44. (i) Wakefield, B. J. *Organomagnesium Methods in Organic Synthesis*; Academic Press: London, 1995. (j) Lindsell, W. E. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1995, Vol. 1, Chapter 3.

(2) (a) Schelnk, W.; Schlenk, W. Jr. *Ber.* 1929, 62, 290. (b) Wakefield, B. J. *Organometal. Chem. Rev.* 1966, 1, 131-156

(3) (a) Toney, J.; Stucky, G. D. *J. Organometal. Chem.* 1971, 28, 5. (b) Vallino, M. J. *Organometal. Chem.* 1963, 20, 1.

(4) (a) Bitsch, F.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Khemiss, A.; Sauvage, J.; Dorsselaer, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4023-4025. (b) Arakawa, R.; Tachiyashiki, S. Matsuo, T. *Anal. Chem.* 1995, 67, 4133-4138. (c) Henderson, W.; Nicholson, K. *J. Chem. Soc., Chem. Common.*, 1995, 2531. (d) Henderson, W.; Fawcett, J.; Kemmit, R. D. W.; Russell, D. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 3007-3013 (e) Henderson, W.; McIndoe, J. S.; Nicholson, B. K.; Dyson, P. J. *J. Chem. Soc., Chem. Common.*, 1996, 1183. (f) Fawcett, J.; Kemmit, R. D. W.; Russel, D. R.; Upreti, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 1897-1903. (g) Whang, D.; Park, K.; Heo, J.; Ashton, P.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4899-4900. (h) Anderson, S.; Aplin, R. A.; Claridge, T. D. W.; Goodson III, T.; Maciel, A. C.; Rumbles, G.; Ryan, J. F.; Anderson, H. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1998, 2383-2397. (i) Roche, S.; Haslam, C.; Adams, H. Heath, S. L.; Thomas, J. A. *Chem. Common.* 1998, 1681

(5) Miller, J. M. *Mass Spectrom. Rev.*, 1989, 9, 319.

- (6) (a) Bojeson, G. *Org. Mass. Spectrom*, 1983, 20, 413. (b) Miller, J. M.; Balasanmugan, K.; Nye, J.; Deacon, G. B.; Thomas, N. C. *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 560. (c) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Bortolini, O.; Traldi, P. *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 1222. (d) Denti, G.; Serroni, S.; Sindora, G.; Uccella, N. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1993, 4, 306
- (7) Ralph, S. F.; Sheil, M. M.; Hick, L. A.; Geue, R. J.; Sargeson, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 4417-4424
- (8) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Science*, 1989, 246, 64-71
- (9) (a) Wunschel, D. S. Muddiman, D. C.; Fox, K. F.; Fox, A.; Smith, R. D. *Anal. Chem.* 1998, 70, 1203-1207. (b) McLuckey, S. A.; Stephenson, J. L. Jr.; Asano, K. G. *Anal. Chem.* 1998, 70, 1198-1202. (c) Bruce, J. E.; Anderson, G. A. Udseth, H. R.; Smith, R. D. *Anal. Chem.* 1998, 70, 519-525.
- (10) Bruins, A. P. *J. Chromatography A*, 1998, 794, 345-357.
- (11) (a) Jiang, C.; Henderson, W.; Andy Hor, T. S.; McCaffrey, L. J.; Yan, Y. K. *Chem. Commun.*, 1998, 2029. (b) Feichtinger, D.; Plattner, D. A.; Chen, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 7125.
- (12) Ibukuro, F.; Kusukawa, T.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 8561.
- (13) Yamaguchi, K.; Sakamoto, S.; Tsuruta, H.; Imamoto, T. *Chem. Commun.*, 1998, 2123.
- (14) Sobota, P.; Utko, J.; Lis, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 2077-2079.
- (15) Bogdanovic, B.; Janke, N.; Kruger, C.; Mynott, R.; Schlichte, K.; Westeppe, U. *Angew. Chem. int. Ed. Eng.* 1985, 24, 960-961.
- (16) Fujita, M.; Ibukuro, F.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 4175
- (17) Haga, M.; Ali, M. M.; Arakawa, R. *Angew. Chem. int. Ed. Eng.* 1996, 35, 76-78.
- (18) Roh, S. G.; Park, K. M.; Park, G. J.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *Angew. Chem. int. Ed. Eng.* 1999 in press.

- (19) (a) Wang, K.; Han, X.; Gross, W.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, *117*, 7680-7686. (b) Sawada, M.; Takai, Y.; Kaneda, T.; Arakawa, R.; Okamoto, M.; Doe, H.; Matsuo, T.; Naemura, K.; Hirose, K.; Tobe, Y. *Chem. Common.*, 1996, 1735. (c) Sawada, M.; Yamaoka, H.; Takai, Y.; Kawai, Y.; Yamada, H.; Azuma, T.; Fujioka, T.; Tanaka, T. *Chem. Common.* 1998, 1569.
- (20) Wang, G.; Cole, R. B. *Anal. Chem.* 1998, *70*, 873-881
- (21) Stephenson, J. L. Jr.; McLuckey, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, *118*, 7390-7397
- (22) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, *89*, 7017.
- (23) Niu, C.; Liu, X.; Wu, C. *Huaxue Shiji* 1985, *7(1)*, 15-16.